

14



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 38 145 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:  
**C 07 C 57/075**  
C 07 C 57/07  
C 07 C 67/62  
C 07 C 67/54  
C 07 C 69/54  
B 01 D 3/14

②① Aktenzeichen: 102 38 145.3  
②② Anmeldetag: 15. 8. 2002  
④③ Offenlegungstag: 27. 11. 2003

DE 102 38 145 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Diehl, Volker, Dr., 67158 Ellerstadt, DE; Sutoris,  
Heinz Friedrich, Dr., 67551 Worms, DE; Beckmann,  
Stefan, Dr., Kuantan Pahang, MY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zur Aufarbeitung von (Meth)acrylsäure und (Meth)Acrylsäureestern
- ⑤⑦ Verfahren zur Aufarbeitung von Gemischen, enthaltend (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester, in einer Kolonne zur Destillation, Rektifikation und/oder fraktionierenden Kondensation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines sauerstoffhaltigen Gases, in dem das sauerstoffhaltige Gas zumindest teilweise im Oberteil der Kolonne eindosiert wird.

DE 102 38 145 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Verringerung der Polymerisation in der destillativen Aufarbeitung von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern.

5 [0002] Es ist bekannt, daß polymerisationsfähige Verbindungen, wie (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester, etwa durch Wärme oder Einwirkung von Licht oder Peroxiden leicht zur Polymerisation gebracht werden können. Da jedoch bei der Herstellung, Aufarbeitung und/oder Lagerung die Polymerisation aus sicherheitstechnischen und wirtschaftlichen Gründen vermindert oder verhindert werden muß, besteht ein ständiger Bedarf an neuen, einfachen und wirksamen Methoden zur Verringerung der Polymerisation.

10 [0003] Es ist weitverbreiteter Stand der Technik, daß die Polymerisation von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern durch Verwendung von Polymerisationsinhibitoren häufig in Verbindung mit sauerstoffhaltigen Gasen zurückgedrängt werden kann.

[0004] Diese sauerstoffhaltigen Gase werden bei Destillationskolonnen in der Regel in den Sumpf eindosiert.

15 [0005] EP-A 1 035 102 beschreibt ein Verfahren zur Reinigung von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern, in dem ein sauerstoffhaltiges Gas in den Umlaufkreis des Verdampfers eindosiert wird.

[0006] Diese Verfahren, in denen sauerstoffhaltige Gase in den Sumpf eindosiert werden, haben den Nachteil, daß sie die Polymerisation im oberen Teil der Destillationskolonnen, in dem (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester in hoher Reinheit vorliegen, nicht wirksam verhindern.

20 [0007] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern zur Verfügung zu stellen, mit dem die Polymerisation auch im oberen Teil von Destillationskolonnen wirksam verringert werden kann.

[0008] Die Aufgabe wurde gelöst durch ein Verfahren zur Aufarbeitung von Gemischen, enthaltend (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester, in einer Kolonne zur Destillation, Rektifikation und/oder fraktionierenden Kondensation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines sauerstoffhaltigen Gases, wobei das sauerstoffhaltige Gas zumindest teilweise im Oberteil der Kolonne eindosiert wird.

25 [0009] Die Aufarbeitung erfolgt in der Regel in einer Kolonne auf destillativem oder rektifikativem Weg oder durch eine fraktionierende Kondensation.

[0010] Erfindungsgemäß einsetzbare Mischungen sind beispielsweise solche, die mindestens 5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 10, besonders bevorzugt mindestens 25, ganz besonders bevorzugt mindestens 75 und insbesondere mind 30 90 Gew.-% Acrylsäure oder Methacrylsäure, im folgenden (Meth)acrylsäure genannt, oder (Meth)acrylsäureester enthalten. (Meth)acrylsäureester können beispielsweise sein Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Dodecyl-, 2-Hydroxyethyl-, 4-Hydroxybutyl-, 6-Hydroxyhexyl-, Dihydrocyclopentadienyl- oder 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat sowie Ethylenglykol-, 1,4-Butandiol- oder 1,6-Hexandiol(meth)acrylat, Trimethylolpropantriacrylat oder Pentaerythritetraacrylat.

35 [0011] Selbstverständlich ist dieses Konzept auch auf andere polymerisationsfähige Verbindungen anwendbar, beispielsweise Styrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylessigsäure, Vinylessigsäure oder N-Vinylformamid.

[0012] Das (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester enthaltende Gemisch wird der Kolonne in der Regel gasförmig, d. h. als heißes Gasgemisch, oder flüssig oder gemischt gasförmig-flüssig zugeführt.

40 [0013] Als heiße Gasgemische sind Gasgemische geeignet, wie sie als Reaktionsgasgemisch, das bei der katalytischen Gasphasenoxidation von C<sub>3</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon zu Acrylsäure nach bekannten Verfahren entsteht, anfallen. Besonders vorteilhaft wird Propen, Propan oder Acrolein eingesetzt. Als Ausgangsverbindungen sind aber auch solche verwendbar, aus denen sich die eigentliche C<sub>3</sub>-Ausgangsverbindung erst während der Gasphasenoxidation intermediär bildet. Acrylsäure kann auch direkt aus Propan hergestellt werden. Bei Einsatz von Propan als Ausgangsstoff kann dieses nach bekannten Verfahren durch katalytische Oxidehydrierung, homogene Oxidehydrierung oder katalytische Dehydrierung zu einem Propen-/Propan-Gemisch umgesetzt werden. Geeignete Propen-/Propan-Gemische sind auch Raffineriepropen (ca. 70% Propen und 30% Propan) oder Crackerpropen (ca. 95% Propen und 5% Propan). Bei Einsatz eines Propen-/Propan-Gemisches zur Herstellung von Acrylsäure wirkt Propan als Verdünnungsgas und/oder Reaktand. Bei der Herstellung der Acrylsäure wird in der Regel das Ausgangsgas mit unter den gewählten Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>, gesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen und/oder Wasserdampf verdünnt und im Gemisch mit Sauerstoff (O<sub>2</sub>) oder einem sauerstoffhaltigen Gas bei erhöhten Temperaturen (üblicherweise 200 bis 450°C) sowie gegebenenfalls erhöhtem Druck über übergangsmetallische (z. B. Mo und V beziehungsweise Mo, W, Bi und Fe enthaltende) Mischoxiddkatalysatoren geleitet und oxidativ in die Acrylsäure umgewandelt. Diese Umsetzungen können mehrstufig oder einstufig durchgeführt werden.

50 [0014] Das entstehende Reaktionsgasgemisch enthält neben der gewünschten Säure Nebenkomponenten, wie nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäure beziehungsweise Maleinsäureanhydrid. Üblicherweise enthält das Reaktionsgasgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgasgemisch, 1 bis 30 Gew.-% Acrylsäure, 0,01 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,05 bis 10 Gew.-% Sauerstoff, 0,01 bis 3 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% sonstige Aldehyde, 60 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid sowie geringe Mengen Aceton und als Restmenge inerte Verdünnungsgase. Als inerte Verdünnungsgase sind insbesondere gesättigte C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe, wie Methan und/oder Propan, daneben Wasserdampf, Kohlenoxide und Stickstoff enthalten.

[0015] Analog kann Methacrylsäure aus C<sub>4</sub>-Alkanen, -Alkenen, -Alkanolen und/oder -Alkanalen und/oder Vorstufen davon hergestellt werden, beispielsweise aus tert.-Butanol, Isobuten, Isobutan, Isobutyraldehyd, Methacrolein, Isobuttersäure oder Methyl-tert.-butylether.

65 [0016] Ein (Meth)acrylsäure enthaltendes Gemisch kann neben (Meth)acrylsäure auch ein Solvens enthalten.

[0017] Das Solvens kann in einer vorhergehenden Absorption und/oder Extraktion verwendet worden sein und umfaßt die dem Fachmann bekannten, für diese Zwecke verwendbaren Substanzen, z. B. Wasser, Acrylsäuremethylester, Acryl-

säureethylester, Acrylsäurebutylester, Ethylacetat, Butylacetat, Biphenyl, Diphenylether, ortho-Phthalsäuredimethylester, ortho-Phthalsäurediethylester, ortho-Phthalsäuredibutylester oder Gemische davon.

[0018] Bevorzugt wird Wasser oder ein Gemisch aus Diphenylether und Biphenyl, beispielsweise im Gewichtsverhältnis von 10 : 90 bis 90 : 10, verwendet, oder ein solches Gemisch, dem zusätzlich 0,1 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an Biphenyl und Diphenylether) mindestens eines ortho-Phthalsäureesters, wie z. B. ortho-Phthalsäuredimethylester, ortho-Phthalsäurediethylester oder ortho-Phthalsäuredibutylester, zugesetzt sind.

[0019] Wird ein (Meth)acrylsäureester enthaltendes Gemisch in die Kolonne geführt, so kann dieses neben (Meth)acrylsäureester auch (Meth)acrylsäure, Wasser, ein mit Wasser ein Azeotrop bildendes Lösungsmittel, wie z. B. n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol, Veresterungskatalysator, wie z. B. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Alkylsulfonsäuren (z. B. Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure) und Arylsulfonsäuren (z. B. Benzol-, p-Toluol- oder Dodecylbenzolsulfonsäure), Umesterungskatalysator, wie z. B. Titan-tetraalkoholat, und natürlich Polymere und Oligomere, wie z. B. Michael-Additionsprodukte, die durch Addition von Alkoholen bzw. (Meth)acrylsäure an die Doppelbindung von (Meth)acrylverbindungen gebildet werden, z. B. Alkoxypropionsäuren oder Acryloxypropionsäuren, sowie deren Ester.

[0020] Bei der Kolonne, in die das (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester enthaltende Gemisch geführt wird, kann es sich um eine Destillations-, Rektifikationskolonne oder Reaktionskolonne oder um eine Kolonne zur fraktionierenden Kondensation handeln.

[0021] Gegebenenfalls kann das Gemisch zuvor direkt oder indirekt, beispielsweise durch einen Quench, wie z. B. Sprühkühler, Venturiwäscher, Blasensäulen oder sonstige Apparate mit berieselten Oberflächen, oder Rohrbündel- oder Plattenwärmetauscher, abgekühlt oder erwärmt werden.

[0022] Bei der Kolonne handelt es sich um eine solche von an sich bekannter Bauart mit eingebauten, trennwirksamen Einbauten und mindestens einer Kondensationsmöglichkeit im Kopfbereich.

[0023] Als Kolonneneinbauten kommen prinzipiell alle gängigen Einbauten in Betracht, insbesondere Böden, Packungen und/oder Füllkörper. Von den Böden sind Glockenböden, Siebböden, Ventilböden, Thormannböden und/oder Dual-Flow-Böden bevorzugt; von den Schüttungen sind solche mit Ringen, Wendeln, Sattelkörpern, Raschig-, Intos- oder Pall-Ringen, Barrel- oder Intalox-Sätteln, Top-Pak etc. oder Geflechten bevorzugt. Selbstverständlich sind auch Kombinationen trennwirksamer Einbauten möglich.

[0024] In typischer Weise beträgt die Gesamtzahl an theoretischen Trennböden bei der Kolonne 5 bis 100, bevorzugt 10 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 80 und ganz besonders bevorzugt 50 bis 80.

[0025] Der in der Kolonne herrschende Betriebsdruck beträgt bei einer Kolonne zur fraktionierenden Kondensation in der Regel 0,5 bis 5 bar (absolut), häufig 0,5 bis 3 bar (absolut) und vielfach 0,5 bis 2 bar (absolut); bei einer Rektifikationskolonne beträgt der Druck in der Regel von 10 mbar bis Atmosphärendruck, bevorzugt 20 mbar bis Atmosphärendruck, besonders bevorzugt 20 bis 800 mbar und ganz besonders bevorzugt 20 bis 500 mbar.

[0026] Der Zulauf des Gemisches ist erfindungsgemäß nicht entscheidend; in der Regel erfolgt er in der unteren Hälfte der Kolonne, bevorzugt im unteren Drittel.

[0027] Der Rücklauf, bei dem die Kolonne betrieben wird, ist erfindungsgemäß ebenfalls nicht relevant. Der Rücklauf kann beispielsweise 100 : 1 bis 1 : 100, bevorzugt 50 : 1 bis 1 : 50, besonders bevorzugt 20 : 1 bis 1 : 20 und ganz besonders bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 10 betragen, kann aber auch Null (kein Rücklauf) betragen.

[0028] Die Entnahmestelle des in der Kolonne aufzureinigenden Produktes ist erfindungsgemäß nicht entscheidend. In der Regel verfügt eine Kolonne über mindestens zwei Entnahmemöglichkeiten für Produktströme, üblicherweise einer am Kopf und einer am Sumpf, sowie gegebenenfalls über einen oder mehrere Seitenabzüge. Beispielsweise kann das Produkt über Kopf oder über mindestens einen Seitenabzug abgenommen werden. In letzterem Fall kann die Entnahme flüssig oder gasförmig erfolgen. Bevorzugt erfolgt die Entnahme über einen Seitenabzug.

[0029] Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß im Oberteil der Kolonne ein sauerstoffhaltiges Gas eingespeist wird.

[0030] Die Einspeisung kann an mindestens einer, bevorzugt an mehreren Stellen erfolgen.

[0031] Oberteil der Kolonne bedeutet dabei die oberen 75% der Kolonne, bezogen auf die theoretischen Böden, bevorzugt die oberen 50%, besonders bevorzugt die oberen 40%, ganz besonders bevorzugt die oberen 33% und insbesondere die oberen 25%. In einer bevorzugten Ausführungsform wird oberhalb eines eventuell vorhandenen Seitenabzuges eingespeist, besonders bevorzugt oberhalb des obersten Seitenabzuges.

[0032] Als sauerstoffhaltiges Gas können bevorzugt Luft oder ein Gemisch aus Luft und einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Gas verwendet werden. Als inertes Gas können Stickstoff, Helium, Argon, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, niedere Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische verwendet werden. Der Sauerstoffgehalt des sauerstoffhaltigen Gases kann beispielsweise bis zu 21 Vol% betragen, bevorzugt 1 bis 21, besonders bevorzugt 5 bis 21 und ganz besonders bevorzugt 10 bis 20 Vol%. Selbstverständlich können, falls gewünscht, auch höhere Sauerstoffgehalte eingesetzt werden.

[0033] Die Menge des eingespeisten, sauerstoffhaltigen Gases ist erfindungsgemäß nicht beschränkt. Vorteilhaft beträgt sie das 0,0001- bis 100fache des in die Kolonne geführten Gemisches (jeweils bezogen auf das Gewicht), bevorzugt das 0,0001- bis 10fache, besonders bevorzugt das 0,0005- bis 1fache und besonders bevorzugt das 0,001- bis 1fache. Selbstverständlich sind auch höhere oder niedrigere Mengen denkbar.

[0034] In einer bevorzugten Ausführungsform wird das sauerstoffhaltige Gas in die Kolonne eindosiert, während der Flüssigzulauf in die Kolonne gestoppt ist, d. h. das in die Kolonne geführte Gemisch wird zirkuliert. In diesem Fall ist das Gewichtsverhältnis der Menge des eingespeisten, sauerstoffhaltigen Gases, bezogen auf das in die Kolonne geführte Gemisch, unendlich.

[0035] Die Menge des eingespeisten, sauerstoffhaltigen Gases, bezogen auf die Rückflußmenge der Kolonne, beträgt beispielsweise das 0,0001 bis 10-fache (jeweils bezogen auf das Gewicht), bevorzugt das 0,0005- bis 1-fache, besonders bevorzugt das 0,0025- bis 0,5-fache und ganz besonders bevorzugt das 0,0025- bis 0,05-fache.

[0036] Allgemein beträgt die Flüssigkeitsquerschnittsbelastung einer erfindungsgemäß betriebenen Kolonne in der Regel von 0,07 bis 180 Tonnen/m<sup>2</sup> × h, bevorzugt 0,7 bis 10, besonders bevorzugt 2 bis 10, ganz besonders bevorzugt 3,5

bis 6 und insbesondere 5 bis 6 Tonnen/m<sup>2</sup> × h und die Gasquerschnittsbelastung von 0,0007 bis 0,07 Tonnen/m<sup>2</sup> × h, bevorzugt 0,0035 bis 0,07, besonders bevorzugt 0,007 bis 0,06, ganz besonders bevorzugt 0,014 bis 0,05 und insbesondere 0,02 bis 0,05 Tonnen/m<sup>2</sup> × h.

[0037] Die Einspeisung des sauerstoffhaltigen Gases kann über beliebige Vorrichtungen erfolgen; bevorzugt über solche Dosierungsvorrichtungen, die eine gleichmäßige Verteilung des sauerstoffhaltigen Gases über die Fläche der trennwirksamen Einbauten (1 in den Figuren) erlauben. Bevorzugt handelt es sich dabei um Leitungen, wie z. B. Rohre oder Schläuche, die von der Mitte der Fläche sternförmig auseinandergehen (Fig. 1) und in deren Wandungen sich Öffnungen befinden, durch die das sauerstoffhaltige Gas ausströmen kann; ein (Fig. 2a) oder mehrere (Fig. 3) konzentrische, kreisförmig gebogene oder eine andere regelmäßige Form, wie z. B. oval oder vier- oder sechseckig (Fig. 2b), annehmende Leitungen; schlangenförmig über die Fläche (1) gelegte Leitungen (Fig. 4); spiralförmig gebogene Leitungen (Fig. 5); gitterförmig (Fig. 6) oder unregelmäßig, wie beispielsweise in Fig. 7 angeordnete Leitungen, oder Kombinationen davon (beispielsweise Fig. 8), ebenfalls jeweils mit entsprechenden Öffnungen. Die Leitungen können beispielsweise über mindestens eine äußere Zuleitung (2 in den Figuren) mit sauerstoffhaltigem Gas beschickt werden. Besonders bevorzugt sind kreisförmig gebogene Leitungen.

[0038] Das Material, aus dem die Dosierungsvorrichtungen gefertigt sind, ist erfindungsgemäß nicht entscheidend; es sollte bei den in der Kolonne herrschenden Bedingungen gegenüber dem in der Kolonne aufzutrennenden Gemisch korrosionsstabil sein. Bevorzugt sind sie aus Edelstahl oder Kupfer oder aus verkupferten Material gefertigt; denkbar sind auch Kunststoffe, die unter den in der Kolonne herrschenden Bedingungen stabil sind, wie z. B. Teflon® oder Kevlar®.

[0039] Bei den Öffnungen in den Vorrichtungen kann es sich beispielsweise um Löcher, Schlitze, Ventile oder Düsen handeln; bevorzugt um Löcher. Die Öffnungen können sich an beliebiger Stelle über die Dosierungsvorrichtungen verteilt befinden, beispielsweise auf der Ober- und/oder Unterseite und/oder an den Wandungen und/oder regellos über die Fläche der Dosierungsvorrichtungen verteilt.

[0040] Die Anzahl der Dosierungsvorrichtungen in der Kolonne ist abhängig von der Art und Anzahl der trennwirksamen Einbauten. Minimal ist mindestens eine Vorrichtung im Oberteil der Kolonne eingebaut. Als Obergrenze sollte sinnvollerweise pro praktischem Trennboden eine Dosierungsvorrichtung vorhanden sein beziehungsweise bei Packungen pro Packung eine Dosierungsvorrichtung.

[0041] Bevorzugt sind im Oberteil der Kolonne 1 bis 20, besonders bevorzugt 2 bis 15, ganz besonders bevorzugt 5 bis 15 und insbesondere 7 bis 13 Dosierungsvorrichtungen zur Eindosierung eines sauerstoffhaltigen Gases vorgesehen.

[0042] Zusätzlich zur erfindungsgemäßen Eindosierung des sauerstoffhaltigen Gases im Oberteil der Kolonne kann in an sich bekannter Weise das gleiche oder ein anderes sauerstoffhaltiges Gas im übrigen Teil der Kolonne, bevorzugt in den Sumpf und besonders bevorzugt in den Sumpfumlauf, eindosiert werden.

[0043] Üblicherweise wird das in der Kolonne aufzutrennende Gemisch mit mindestens einem Stabilisator gegen Polymerisation stabilisiert. Dieser mindestens ein Stabilisator kann mit dem Gemisch in die Kolonne geführt werden und/oder während der Trennung zusätzlich in die Kolonne zugegeben werden, beispielsweise mit einem Rücklaufstrom.

[0044] Als Stabilisatoren sind beispielsweise geeignet phenolische Verbindungen, Amine, Nitroverbindungen, phosphor- oder schwefelhaltige Verbindungen, Hydroxylamine, N-Oxyle und bestimmte anorganische Salze sowie gegebenenfalls Gemische davon.

[0045] Bevorzugt sind solche Stabilisatoren, wie Phenothiazin, N-Oxyle oder phenolische Verbindungen.

[0046] N-Oxyle (Nitroxyl- oder N-Oxyl-Radikale, Verbindungen, die wenigstens eine >N-O•-Gruppe aufweisen), sind z. B. 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 4-Acetoxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl, 2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl oder 3-Oxo-2,2,5,5-tetramethyl-pyrrolidin-N-oxyl.

[0047] Phenolische Verbindungen sind z. B. Alkylphenole, beispielsweise o-, m- oder p-Kresol (Methylphenol), 2-tert.-Butyl-4-methylphenol, 6-tert.-Butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-Di-tert.-Butyl-4-methylphenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, oder 2,2'-Methylen-bis-(6-tert.-butyl-4-methylphenol), 4,4'-Oxydiphenyl, 3,4-Methylenedioxydiphenol -(Sesamol), 3,4-Dimethylphenol, Hydrochinon, Brenzcatechin (1,2-Dihydroxybenzol), 2-(1'-Methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- oder 4-(1'-Phenyl-eth-1'-yl)-phenol, 2-tert.-Butyl-6-methylphenol, 2,4,6-Tris-tert.-Butylphenol-, 2,6-Di-tert.-butylphenol-, 2,4-Di-tert.-butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, Nonylphenol [11066-49-2], Octylphenol [140-66-9], 2,6-Dimethylphenol, Bisphenol A, Bisphenol F, Bisphenol B, Bisphenol C, Bisphenol S, 3,3',5,5'-Tetrabromobisphenol A, 2,6-Di-tert.-Butyl-p-kresol, Koresin® der BASF AG, 3,5-Di-tert.-Butyl-4-hydroxybenzoesäuremethylester, 4-tert.-Butylbrenzcatechin, 2-Hydroxybenzylalkohol, 2-Methoxy-4-methylphenol, 2,3,6-Trimethylphenol, 2,4,5-Trimethylphenol, 2,4,6-Trimethylphenol, 2-Isopropylphenol, 4-Isopropylphenol, 6-Isopropyl-m-Kresol, n-Octadecyl-β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 1,1,3-Tris-(2-methyl-4-hydroxy-5-tert.-butylphenyl)butan, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)isocyanurat, 1,3,5-Tris-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyloxyethyl-isocyanurat, 1,3,5-Tris-(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert.-butylbenzyl)-isocyanurat oder Pentaerythrit-tetrakis-[β-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat], 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethyl-phenol, 6-sek.-Butyl-2, 4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 und 1425 der Firma Ciba Spezialitätenchemie, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctadecylester, 3-(3',5'-Di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureoctylester, 3-Thia-1,5-pentandiol-bis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiolbis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 4,8-Dioxa-1,11-undecandiolbis-[(3-tert.-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionat], 1,9-Nonandiolbis-[(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat], 1,7-Heptandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 1,1-Methandiamin-bis[3-(3',5'-di-tert.-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäureamid], 3-(3',5'-di-tert.-Butyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, 3-(3',5'-di-Methyl-4'-hydroxyphenyl)propionsäurehydrazid, Bis(3-tert.-Butyl-5-ethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis(3,5-di-tert.-Butyl-4-hydroxy-phen-1-yl)methan, Bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl]methan, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)methan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)ethan, Bis(5-tert.-Butyl-4-hydroxy-2-methyl-phen-1-yl)sulfid, Bis(3-tert.-Butyl-2-hydroxy-5-methyl-phen-1-yl)sulfid, 1,1-Bis(3,4-Dimethyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-2-methylpro-

pan, 1,1-Bis(5-tert.-Butyl-3-methyl-2-hydroxy-phen-1-yl)-butan, 1,3,5-Tris[1'-(3''-(3''',5''-di-tert.-Butyl-4''-hydroxy-phen-1''-yl)-meth-1'-yl)]-2,4,6-trimethylbenzol, 1,1,4-Tris(5'-tert.-Butyl-4'-hydroxy-2'-methyl-phen-1'-yl)butan, Amino-phenole, wie z. B. para-Aminophenol, Nitrosophenole, wie z. B. para-Nitrosophenol, p-Nitroso-o-Kresol, Alkoxyphenole, beispielsweise 2-Methoxyphenol (Guajacol, Brenzcatechinmonomethylether), 2-Ethoxyphenol, 2-Isopropoxyphenol, 4-Methoxyphenol (Hydrochinonmonomethylether), Mono- oder Di-tert.-Butyl-4-methoxyphenol, 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyanisol, 3-Hydroxy-4-methoxybenzylalkohol, 2,5-Dimethoxy-4-hydroxybenzylalkohol (Syringalkohol), 4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehyd (Vanillin), 4-Hydroxy-3-ethoxybenzaldehyd (Ethylvanillin), 3-Hydroxy-4-methoxybenzaldehyd (Isovanillin), 1-(4-Hydroxy-3-methoxy-phenyl)ethanon (Acetovanillon), Eugenol, Dihydroeugenol, Isoeugenol, Tocopherole, wie z. B.  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Tocopherol, Tocol,  $\alpha$ -Tocopherolhydrochinon, sowie 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran (2,2-Dimethyl-7-hydroxycumaran), Chinone und Hydrochinone wie z. B. Hydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 4-Methylbrenzcatechin, tert.-Butylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, Benzochinon, 2-Methyl-p-hydrochinon, 2,3-Dimethylhydrochinon, Trimethylhydrochinon, 3-Methylbrenzcatechin, 4-Methylbrenzcatechin, tert.-Butylhydrochinon, 4-Ethoxyphenol, 4-Butoxyphenol, Hydrochinonmonomethylether, p-Phenoxyphenol, 2-Methylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-Butylhydrochinon, Tetramethyl-p-benzochinon, Diethyl-1,4-cyclohexandion-2,5-dicarboxylat, Phenyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-benzyl-p-benzochinon, 2-Isopropyl-5-methyl-p-benzochinon (Thymochinon), 2,6-Diisopropyl-p-benzochinon, 2,5-Dimethyl-3-hydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dihydroxy-p-benzochinon, Embelin, Tetrahydroxy-p-benzochinon, 2,5-Dimethoxy-1,4-benzochinon, 2-Amino-5-methyl-p-benzochinon, 2,5-Bisphenylamino-1,4-benzochinon, 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon, 2-Anilino-1,4-naphthochinon, Anthrachinon, N,N-Dimethyldioanilin, N,N-Diphenyl-p-benzochinondiiimin, 1,4-Benzochinondioxim, Coerulignon, 3,3'-Di-tert.-butyl-5,5'-dimethyldiphenochinon, p-Rosolsäure (Aurin), 2,6-Di-tert.-butyl-4-benzyliden-benzochinon oder 2,5-Ditert.-Amylhydrochinon.

[0048] Aromatische Amine sind z. B. N,N-Diphenylamin; Phenylendiamine sind z. B. N,N'-Dialkyl-para-phenylen-diamin, wobei die Alkylreste jeweils unabhängig voneinander 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthalten und geradkettig oder verzweigt sein können; Hydroxylamine sind z. B. N,N-Diethylhydroxylamin; phosphorhaltige Verbindungen sind z. B. Triphenylphosphin, Triphenylphosphit oder Triethylphosphit; schwefelhaltige Verbindungen sind z. B. Diphenylsulfid, und anorganische Salze sind z. B. Kupfer-, Mangan-, Cer-, Nickel-, Chromchlorid, -dithiocarbamat, -sulfat, -salicylat oder -acetat.

[0049] Bevorzugt sind Phenothiazin, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hydrochinon und/oder Hydrochinonmonomethylether sowie Mangan(II)acetat, Cer(III)carbonat oder Cer(III)acetat; besonders bevorzugt sind Phenothiazin, p-Aminophenol, p-Nitrosophenol, 2-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butylphenol, 2,4-di-tert.-Butylphenol, 2-Methyl-4-tert.-Butylphenol, 4-tert.-Butyl-2,6-dimethylphenol, Hydrochinon und/oder Hydrochinonmonomethylether.

[0050] Ganz besonders bevorzugt sind Phenothiazin, Hydrochinonmonomethylether und ein Gemisch aus Hydrochinonmonomethylether und Phenothiazin.

[0051] Die Art der Zugabe des Stabilisators ist nicht beschränkt. Der zugesetzte Stabilisator kann jeweils einzeln oder als Gemisch zugesetzt werden, in flüssiger oder in in einem geeigneten Lösungsmittel gelöster Form, wobei das Lösungsmittel selber ein Stabilisator sein kann, wie z. B. in der älteren deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 102 00 583.4 beschrieben.

[0052] Der Stabilisator kann beispielsweise in geeigneter Formulierung an beliebiger Stelle der Kolonne, einem externen Kühlkreislauf oder einem geeigneten Rücklaufstrom zugegeben werden. Bevorzugt ist die Zugabe direkt in die Kolonne oder in einem Rücklaufstrom.

[0053] Wird ein Gemisch von mehreren Stabilisatoren eingesetzt, so können diese unabhängig voneinander an verschiedenen oder gleichen der vorgenannten Dosierstellen zugeführt werden.

[0054] Wird ein Gemisch mehrerer Stabilisatoren eingesetzt, so können diese auch unabhängig voneinander in unterschiedlichen Lösungsmitteln gelöst werden.

[0055] Die Konzentration des Stabilisators in der Kolonne kann je Einzelsubstanz zwischen 1 und 10000 ppm betragen, bevorzugt zwischen 10 und 5000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 30 und 2500 ppm und insbesondere zwischen 50 und 1500 ppm.

[0056] In besonders bevorzugter Weise wird der/das gelöste Stabilisator(gemisch) auf gegebenenfalls vorhandene Kondensatorflächen, Kolonneneinbauten oder Kolonnendeckel aufgesprüht.

[0057] Das der Kolonne entnommene Produkt, (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester, kann beliebige Reinheiten aufweisen, die erfindungsgemäß nicht wesentlich sind, beispielsweise mindestens 90%, bevorzugt mindestens 95%, besonders bevorzugt mindestens 98% und ganz besonders bevorzugt mindestens 99%.

[0058] Im Fall von Rohacrylsäure, die beispielsweise im Seitenabzug entnommen werden kann, kann neben Acrylsäure in der Regel noch enthalten sein:

0,1 bis 2 Gew.-% niedere Carbonsäuren, zum Beispiel Essigsäure, Propionsäure

0,5 bis 5 Gew.-% Wasser

0,05 bis 1 Gew.-% niedermolekulare Aldehyde, wie z. B. Benzaldehyd, 2- oder 3-Furfural, Acrolein

0,01 bis 1 Gew.-% Maleinsäure und/oder deren Anhydrid

1 bis 500 Gew.-ppm Stabilisator,

jeweils bezogen auf das Gewicht der Rohacrylsäure.

[0059] In der Kolonne gereinigte Rein-Acrylsäure kann beispielsweise folgende Zusammensetzung aufweisen:

Acrylsäure  
Essigsäure

99,7–99,9 Gew.-%  
50–1500 Gew.-ppm

# DE 102 38 145 A 1

	Propionsäure	10–500 Gew.-ppm
	Diacrylsäure	10–1000 Gew.-ppm
	Wasser	50–1000 Gew.-ppm
	Aldehyde und andere Carbonylhaltige	1–50 Gew.-ppm
5	Inhibitoren	100–300 Gew.-ppm
	Maleinsäure(-anhydrid)	1–20 Gew.-ppm

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Aufarbeitung von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern ist bevorzugt Teil eines Gesamtverfahrens zur Herstellung von (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern, das in einer bevorzugten Ausführungsform für Acrylsäure die folgenden Schritte umfaßt:

- a) katalytische Gasphasenoxidation von Propan, Propen und/oder Acrolein zu Acrylsäure unter Erhalt eines gasförmigen, die Acrylsäure enthaltenden Reaktionsprodukts,
- b) Absorption des Reaktionsprodukts mit einem Lösungsmittel,
- 15 c) Destillation des mit Reaktionsprodukt beladenen Lösungsmittels unter Erhalt einer Roh-Acrylsäure und des Lösungsmittels,
- d) gegebenenfalls Reinigung der Roh-Acrylsäure durch Kristallisation und
- e) gegebenenfalls Veresterung der rohen oder kristallisierten Acrylsäure.

20

## Stufe a)

[0061] Erfindungsgemäß kann die katalytische Gasphasenreaktion von C<sub>3</sub>-Ausgangsverbindungen mit molekularem Sauerstoff zu Acrylsäure nach bekannten Verfahren, wie oben beschrieben, erfolgen.

25 [0062] Die Umsetzung von Propen zu Acrylsäure ist stark exotherm. Das Reaktionsgas, das neben den Edukten und Produkten vorteilhafterweise ein Verdünnungsgas, z. B. Kreislösungsgas, Luftstickstoff und/oder Wasserdampf enthält, kann daher nur einen kleinen Teil der Reaktionswärme aufnehmen. Obwohl die Art der verwendeten Reaktoren an sich keiner Beschränkung unterliegt, werden meist Rohrbündelwärmetauscher verwendet, die mit Oxidationskatalysator gefüllt sind, da bei diesen der überwiegende Teil der bei der Reaktion freiwerdenden Wärme durch Konvektion und Strahlung

30 an die gekühlten Rohrwände abgeführt werden kann.

[0063] In Stufe a) wird jedoch nicht reine Acrylsäure, sondern ein gasförmiges Gemisch erhalten, das neben der Acrylsäure als NebenkompONENTEN im wesentlichen nicht umgesetztes Acrolein und/oder Propen, Wasserdampf, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff, Essigsäure, Propionsäure, Formaldehyd, weitere Aldehyde und Maleinsäureanhydrid enthalten kann.

35 [0064] Üblicherweise enthält das Reaktionsproduktgemisch, jeweils bezogen auf das gesamte Reaktionsgemisch, von 0,05 bis 1 Gew.-% Propen und 0,05 bis 1 Gew.-% Acrolein, 0,01 bis 2 Gew.-% Propan, 1 bis 20 Gew.-% Wasserdampf, 0,05 bis 15 Gew.-% Kohlenoxide, 10 bis 90 Gew.-% Stickstoff, 0,05 bis 5 Gew.-% Sauerstoff, 0,05 bis 2 Gew.-% Essigsäure, 0,01 bis 2 Gew.-% Propionsäure, 0,05 bis 1 Gew.-% Formaldehyd, 0,05 bis 2 Gew.-% Aldehyde sowie 0,01 bis 0,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid.

40

## Stufe b)

[0065] In Stufe b) wird die Acrylsäure und ein Teil der NebenkompONENTEN aus dem Reaktionsgas durch Absorption mit einem Lösungsmittel abgetrennt. Erfindungsgemäß eignen sich als Lösungsmittel Wasser oder insbesondere alle

45 [0066] Vorliegend bezeichnen die Begriffe Hoch- oder Schwertsieder, Mittelsieder und Leichtsieder sowie entsprechend adjektivisch gebrauchte Begriffe Verbindungen, die einen höheren Siedepunkt als die Acrylsäure besitzen (Hochsieder) bzw. solche, die in etwa den gleichen Siedepunkt wie Acrylsäure besitzen (Mittelsieder) bzw. solche, die einen niedrigeren Siedepunkt als Acrylsäure besitzen (Leichtsieder).

[0067] Vorteilhafterweise wird das aus Stufe a) erhaltene, heiße Reaktionsgas durch Teilverdampfen des Lösungsmittels in einem geeigneten Apparat, z. B. einem Direktkondensator oder Quenchapparat, vor der Absorption abgekühlt. Hierfür eignen sich u. a. Venturiwäscher, Blasensäulen oder Sprühkondensatoren.

55 [0068] Dabei kondensieren die schwertsiedenden NebenkompONENTEN des Reaktionsgases aus Stufe a) in das nicht verdampfte Lösungsmittel. Außerdem ist die Teilverdampfung des Lösungsmittels ein Reinigungsschritt für das Lösungsmittel. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein Teilstrom des nicht verdampften Lösungsmittels, vorzugsweise 1 bis 10% des der Absorptionskolonne zugeführten Massenstromes, abgezogen und einer Lösungsmittelreinigung unterworfen. Hierbei wird das Lösungsmittel überdestilliert und zurück bleiben die schwertsiedenden NebenkompONENTEN, die – bei Bedarf weiter aufkonzentriert – entsorgt, z. B. verbrannt, werden können. Diese Lösungsmitteldestillation dient der Vermeidung einer zu hohen Konzentration an Schwertsieder im Lösungsmittelstrom.

60 [0069] Die Absorption erfolgt in einer Gegenstromabsorptionskolonne, die vorzugsweise mit Ventil- und/oder Dualflowböden bestückt ist, die von oben mit (nicht verdampftem) Lösungsmittel beaufschlagt wird. Das gasförmige Reaktionsprodukt und gegebenenfalls verdampftes Lösungsmittel werden von unten in die Kolonne eingeleitet und anschließend auf Absorptionstemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt vorteilhafterweise durch Kühlkreise, d. h., erwärmtes Lösungsmittel wird aus der Kolonne abgezogen, in Wärmetauschern abgekühlt und wieder an einer Stelle oberhalb der Abzugsstelle der Kolonne zugeführt. In diese Lösungsmittelkühlkreise kondensieren neben der Acrylsäure leicht-, schwer- und mittelsiedende NebenkompONENTEN sowie verdampftes Lösungsmittel. Sobald der Reaktionsgasstrom auf

die Absorptionstemperatur abgekühlt ist, erfolgt die eigentliche Absorption. Dabei wird der im Reaktionsgas verbliebene Rest der Acrylsäure absorbiert sowie ein Teil der leichtsiedenden NebenkompONENTEN.

[0070] Das verbleibende, nicht absorbierte Reaktionsgas von Stufe a) wird weiter abgekühlt, um den kondensierbaren Teil der leichtsiedenden NebenkompONENTEN davon, insbesondere Wasser, Formaldehyd und Essigsäure, durch Kondensation abzutrennen. Dieses Kondensat wird im folgenden Sauerwasser genannt. Der verbleibende Gasstrom, im folgenden Kreisgas genannt, besteht überwiegend aus Stickstoff, Kohlenoxiden und nicht umgesetzten Edukten. Vorzugsweise wird dieser teilweise wieder als Verdünnungsgas den Reaktionsstufen zugeführt.

[0071] Aus dem Sumpf der in Stufe b) eingesetzten Kolonne wird ein mit Acrylsäure, schwer- und mittelsiedenden NebenkompONENTEN sowie einem geringen Anteil an leichtsiedenden NebenkompONENTEN beladener Lösungsmittelstrom abgezogen und in einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung einer Desorption unterzogen. Vorteilweise wird diese in einer Kolonne, die vorzugsweise mit Ventil- und/oder Dualflowböden aber auch mit Füllkörpern oder geordneten Pakungen bestückt sein kann, in Anwesenheit eines sog. Stripp- oder Abstreifgases durchgeführt. Bei dem Strippgas kann jedes inerte Gas oder Gasgemisch verwendet werden; vorzugsweise wird ein Gasgemisch von Luft und Stickstoff oder Kreisgas verwendet, da dieses in Stufe a) bei Durchführung einer Verdampfung eines Teils des Lösungsmittels anfällt. Bei der Desorption wird der größte Teil der Leichtsieder mit einem Teil des Kreisgases, das vor Stufe a) entnommen wird, aus dem beladenen Lösungsmittel gestrippt. Da hierbei auch größere Mengen an Acrylsäure mitgestrippt werden, wird zweckmäßigerweise dieser Strom, der im folgenden Strippkreisgas genannt wird, aus wirtschaftlichen Gründen nicht verworfen, sondern rezirkuliert, z. B. in die Stufe, in der die Teilverdampfung des Lösungsmittels erfolgt, oder in die Absorptionskolonne. Da das Strippgas ein Teil des Kreisgases ist, enthält es selbst noch nennenswerte Mengen an Leichtsiedern. Die Leistung der zur Desorption verwendeten Kolonne läßt sich erhöhen, wenn man die Leichtsieder vor dem Einleiten in die Kolonne aus dem Strippgas entfernt. Zweckmäßigerweise wird dieses verfahrenstechnisch in der Art durchgeführt, indem man das Strippgas mit in der unten beschriebenen Stufe c) aufgearbeitetem Lösungsmittel in einer Gegenstromwaschkolonne reinigt.

[0072] Aus dem Sumpf der zur Desorption verwendeten Kolonne kann dann ein nahezu leichtsiederfreier, mit Acrylsäure beladener Lösungsmittelstrom abgezogen werden.

#### Stufe c)

[0073] In Verfahrensstufe c) wird die Acrylsäure zusammen mit den mittelsiedenden Komponenten sowie dem letzten Rest an leichtsiedenden NebenkompONENTEN vom Lösungsmittel abgetrennt. Diese Trennung erfolgt mittels Destillation, wobei grundsätzlich jede Destillationskolonne verwendet werden kann. Vorzugsweise wird eine Kolonne mit Siebböden, z. B. Dual-Flow-Böden, Ventil- oder Querstromsiebböden aus Metall verwendet. Im Auftriebsteil der Kolonne wird die Acrylsäure vom Lösungsmittel und den mittelsiedenden NebenkompONENTEN, wie Maleinsäureanhydrid, frei destilliert. Um den Leichtsiederanteil in der Acrylsäure zu reduzieren, wird vorteilhafterweise der Auftriebsteil der Kolonne verlängert und die Acrylsäure als Seitenabzug aus der Kolonne abgezogen. Diese Acrylsäure wird im folgenden, unabhängig von ihrer Reinheit, Roh-Acrylsäure genannt.

[0074] Am Kopf der Kolonne wird dann nach einer Partialkondensation ein an Leichtsiedern reicher Strom abgezogen. Da dieser Strom aber noch Acrylsäure enthält, wird er vorteilhafterweise nicht verworfen, sondern der Absorptionsstufe b) rückgeführt.

[0075] Aus dem Sumpf der Kolonne wird das an Leichtsiedern freie und nahezu an Acrylsäure freie Lösungsmittel abgezogen und vorzugsweise zum überwiegenden Teil der Gegenstromwaschkolonne zugeführt, in der das Strippgas von Stufe b) gereinigt wird, um die Leichtsieder aus dem Strippgas zu waschen. Anschließend wird das nahezu Acrylsäurefreie Lösungsmittel der Absorptionskolonne zugeführt.

[0076] Erfindungsgemäß wird diese Kolonne, wie oben beschrieben, mit mindestens einer Dosierungsvorrichtung für sauerstoffhaltige Gase im Oberteil der Kolonne versehen.

[0077] Selbstverständlich können sämtliche Apparate, insbesondere die Kolonnen, in denen ein Acrylsäure-haltiger Strom aufgereinigt wird, in der erfindungsgemäßen Art betrieben werden, indem ein sauerstoffhaltiges Gas in deren Oberteil eindosiert wird.

[0078] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Sauerwasser, das noch Acrylsäure gelöst enthalten kann, mit einem kleinen Teilstrom des nahezu Acrylsäure-freien Lösungsmittels extraktiv behandelt. Bei dieser Sauerwasserextraktion wird ein Teil der Acrylsäure in das Lösungsmittel extrahiert und somit aus dem Sauerwasser zurückgewonnen. Das Sauerwasser extrahiert im Gegenzug die polaren, mittelsiedenden Komponenten aus dem Lösungsmittelstrom und vermeidet damit eine Zunahme dieser Komponenten im Lösungsmittelkreislauf. Der erhaltene Sauerwasserstrom aus Leicht- und Mittelsieder kann weiter eingeeengt werden.

[0079] Die in Stufe c) erhaltene Roh-Acrylsäure enthält, jeweils bezogen auf die Roh-Acrylsäure, vorzugsweise 98 bis 99,8 Gew.-%, insbesondere 98,5 bis 99,5 Gew.-%, Acrylsäure und 0,2 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 1,5 Gew.-% Verunreinigungen, wie z. B. Essigsäure, Aldehyde und Maleinsäureanhydrid. Diese Acrylsäure kann, sofern die Anforderungen an ihre Reinheit nicht sehr hoch sind, gegebenenfalls bereits zur Veresterung verwendet werden.

#### Stufe d)

[0080] In Stufe d) kann die in Stufe c) erhaltene Roh-Acrylsäure durch Destillation oder Kristallisation, vorzugsweise mittels fraktionierter Kristallisation durch eine Kombination von dynamischer und statischer Kristallisation weiter gereinigt werden. Die Art der Destillation oder Kristallisation unterliegt hier keiner besonderen Beschränkung.

[0081] Bei der statischen Kristallisation (z. B. US 3 597 164 und FR 2 668 946) wird die flüssige Phase nur durch freie Konvektion bewegt, während bei der dynamischen Kristallisation die flüssige Phase durch erzwungene Konvektion bewegt wird. Letzteres kann durch eine erzwungene Strömung in voll durchströmten Apparaten (vgl. DE 26 06 364) oder durch Aufgabe eines Riesel- oder Fallfilms auf eine gekühlte Wand (DT 1 769 123 und EP 218 545) erfolgen.

# DE 102 38 145 A 1

## Stufe e)

[0082] Falls gewünscht, kann die in Stufe c) oder d) erhaltene Roh- oder Rein-Acrylsäure nach bekannten Methoden verestert werden.

5 [0083] Dazu können die im Stand der Technik bekannten Veresterungsmethoden verwendet werden; beispielsweise wie beschrieben in der deutschen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen 101 44 490.7; EP-A 733 617; EP-A 1 081 125; DE-A 196 04 267 oder DE-A 196 04 253. Im Verlauf der Herstellung und/oder Aufarbeitung des Esters können in einer oder mehrerer Kolonnen erfindungsgemäß im Oberteil ein sauerstoffhaltiges Gas eindosiert werden, bevorzugt in der Kolonne, in der der Ester reindestilliert wird.

10 [0084] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Trennvorrichtung, umfassend eine Kolonne zur Destillation, Rektifikation und/oder fraktionierenden Kondensation, mit trennwirksamen Einbauten, mindestens einem Kondensator am Kolonnenkopf und mindestens zwei Entnahmemöglichkeiten für Produktströme; ferner umfassend mindestens eine mit mindestens einer äußeren Zuleitung (2) verbundenen Gasdosierungsmöglichkeit im Oberteil der Kolonne, die sternförmig, ringförmig oder eine andere regelmäßige Form annehmend, mehrere konzentrische Ringe umfassend, schlangenförmig, spiralförmig, gitterförmig oder unregelmäßig angeordnet ausgeführt ist.

15 [0085] Für die Kolonne, die trennwirksamen Einbauten, die Entnahmemöglichkeiten und die Gasdosierungsmöglichkeiten gilt das oben Gesagte.

[0086] Bevorzugt ist eine erfindungsgemäße Trennvorrichtung, die mindestens eine ringförmige oder konzentrisch ringförmige Gasdosierungsmöglichkeit aufweist, besonders bevorzugt eine ringförmige.

20 [0087] Die Zahl der Gasdosierungsmöglichkeiten, deren Material, Öffnungen und deren Positionierung im Oberteil der Kolonne wurde bereits oben beschrieben.

[0088] Weiterhin ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung solcher Trennvorrichtungen in der Herstellung und/oder Aufarbeitung polymerisationsfähiger Verbindungen, wie beispielsweise Styrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylessigsäure, Vinylessigsäure, N-Vinylformamid, bevorzugt von (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureestern.

25 [0089] Die vorliegende Erfindung ermöglicht die Aufarbeitung polymerisationsfähiger Verbindungen mit einer verringerten Polymerisatbildung.

[0090] In dieser Schrift verwendete ppm- und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders angegeben, auf Gewichtsprozente und -ppm.

30

## Beispiele

### Vergleichsbeispiel

35 [0091] Ein 17 Gew.-% Acrylsäure-haltiges Gemisch absorbiert in einem Biphenyl-Diphenylether-Dimethylphthalat-Gemisch und entsprechenden NebenkompONENTEN, u. a. Essigsäure, Propionsäure, Benzaldehyd und Benzoesäure; der Synthese wurde pro Stunde mit einer Menge von ca. 150000 kg/h und einer Temperatur von 150°C in eine Kolonne, enthaltend 43 Dual-Flow, auf Boden 8 (von unten gezählt) eindosiert. Die Kolonne hatte einen Seitenabzug auf Boden 35, über den ca. 25.000 kg/h Roh-Acrylsäure mit der Zusammensetzung 99,7% Acrylsäure, 1700 ppm Essigsäure, 300 ppm

40 Wasser, 300 ppm Phenothiazin und 30 ppm Benzoesäure, 100 ppm Maleinsäure, 50 ppm Benzaldehyd, 400 ppm Propionsäure sowie andere NebenkompONENTEN in Spuren, abgezogen wurden.  
[0092] Im Sumpf wurden 125000 kg/h Hochsieder mit der Zusammensetzung 1% Acrylsäure in einem Biphenyl-Diphenylether-Dimethylphthalat-Gemisch und NebenkompONENTEN, u. a. Essigsäure, Propionsäure, Benzaldehyd und Benzoesäure, als Rest abgezogen und in eine Absorberkolonne geführt. Gleichzeitig wurden in den Sumpf der Kolonne

45 500 kg/h Luft über ein eingestecktes Rohr eindosiert. Die Sumpftemperatur betrug 186°C; die Wärmezufuhr erfolgte über einen Kreislauf mit Rohrbündel-Umlaufverdampfer.

[0093] Am Kopf der Kolonne (oberster Boden, Temperatur 70°C) wurden Leichtsieder in einem Rohrbündelwärmetauscher kondensiert, mit einer Lösung von Phenothiazin in Acrylsäure (Konzentration im Behälter: 1000 ppm) versetzt und bei einer Temperatur von 50°C auf Boden 43 in die Kolonne zurückgeführt. Ein Teil des Kondensats wurde abgenommen (Boden 35); das Rücklaufverhältnis betrug 2,5. Der nichtkondensierbare Teil wurde einer Verbrennung zugeführt.

50 [0094] Trotz Verwendung von Phenothiazin als Stabilisator und der Eindosierung von Luft in den Sumpf mußte die Kolonne ca. alle 30 Tage abgestellt werden, da sich oberhalb des Seitenabzuges Belegungen durch Polymerisatbildung gebildet hatten.

55

## Beispiel

[0095] Die Kolonne aus dem Vergleichsbeispiel wurde dahingehend modifiziert, daß auf die Böden 34 bis 44 je eine ringförmig gebogene Leitung eingesetzt wurde, durch die insgesamt 250 kg/h Luft eindosiert wurden, während in den

60 Sumpf der Kolonne 250 kg/h Luft über ein eingestecktes Rohr eindosiert wurden.

[0096] Bei ansonsten gleichbleibenden Parametern konnte die Kolonne in der Folge mindestens 80 Tage ohne Abstellung betrieben werden.

## Patentansprüche

65

1. Verfahren zur Aufarbeitung von Gemischen, enthaltend (Meth)acrylsäure und/oder (Meth)acrylsäureester, in einer Kolonne zur Destillation, Rektifikation und/oder fraktionierenden Kondensation in Gegenwart mindestens eines Polymerisationsinhibitors und eines sauerstoffhaltigen Gases, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige

Gas zumindest teilweise im Oberteil der Kolonne eindosiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindosierung des sauerstoffhaltigen Gases über mindestens eine sternförmige, ringförmige, mehrere konzentrische Ringe umfassende, schlangenförmige, spiralförmige, gitterförmige, regelmäßig oder unregelmäßig angeordnete Leitung erfolgt.

3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindosierung des sauerstoffhaltigen Gases oberhalb eines Seitenabzuges erfolgt, von dem (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureester abgenommen wird. 5

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindosierung des sauerstoffhaltigen Gases in der oberen Hälfte erfolgt.

5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Eindosierung des sauerstoffhaltigen Gases über 2 bis 15 Dosierungsvorrichtungen erfolgt. 10

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Eindosierung des sauerstoffhaltigen Gases sowohl im Oberteil als auch im übrigen Teil der Kolonne erfolgt.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige Gas Luft oder ein Luft-Stickstoff-Gemisch ist. 15

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Acrylsäure aufgearbeitet wird.

9. Trennvorrichtung, umfassend eine Kolonne zur Destillation, Rektifikation und/oder fraktionierenden Kondensation, mit trennwirksamen Einbauten, mindestens einem Kondensator am Kolonnenkopf und mindestens zwei Entnahmemöglichkeiten für Produktströme, ferner umfassend mindestens eine mit mindestens einer äußeren Zuleitung (2) verbundene Gasdosierungsmöglichkeit im Oberteil der Kolonne, die sternförmig, ringförmig, mehrere konzentrische Ringe umfassend, schlangenförmig, spiralförmig, gitterförmig, regelmäßig oder unregelmäßig angeordnet ausgeführt ist. 20

10. Verwendung einer Trennvorrichtung gemäß Anspruch 9 in der Herstellung und/oder Aufreinigung polymerisationsfähiger Verbindungen. 25

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG.1

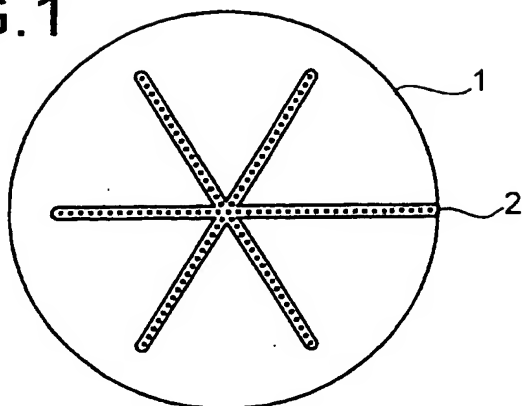


FIG.2A

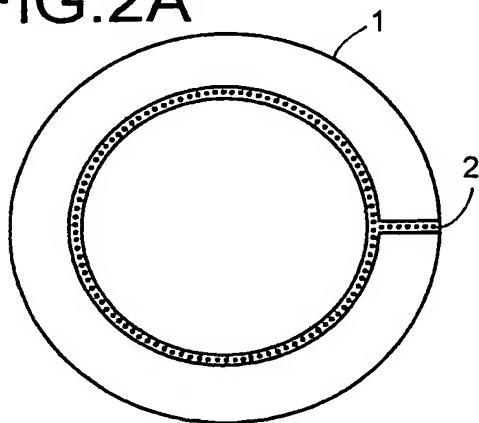


FIG.2B

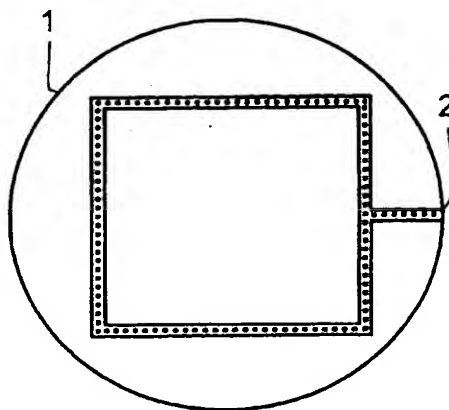


FIG.3

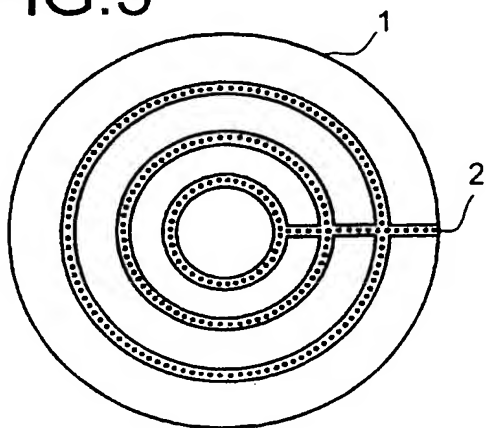


FIG.4

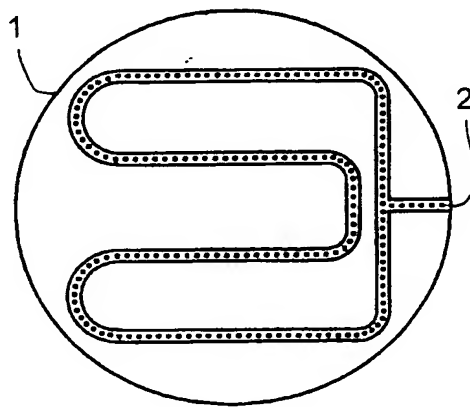


FIG.5

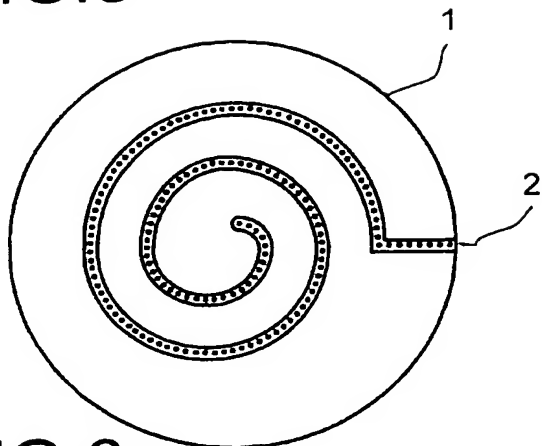


FIG.6

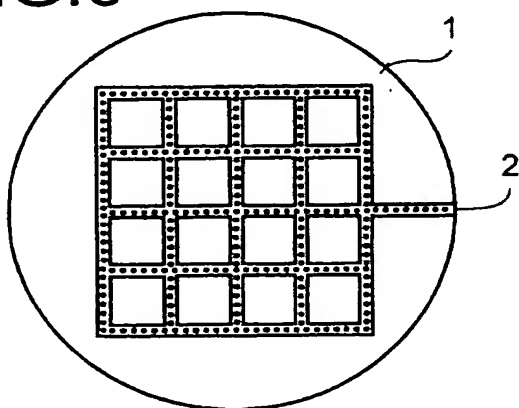


FIG.7

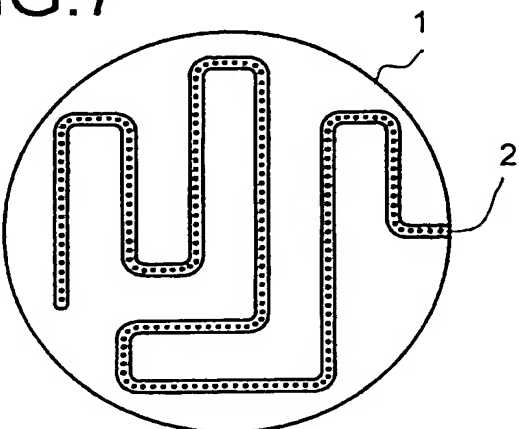
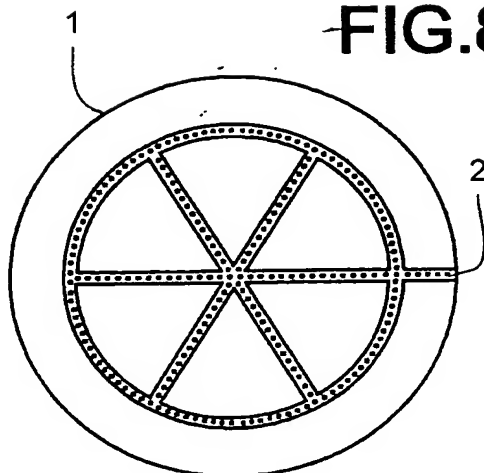


FIG.8



Work-up of (meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters

The present invention describes a process for reducing  
5 polymerization in the work-up of (meth)acrylic acid and  
(meth)acrylic esters by distillation.

It is known that compounds capable of polymerization, e.g.  
(meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters, can easily be  
10 induced to polymerize, for example by action of heat or light or  
in the presence of peroxides. Since, however, polymerization has  
to be reduced or prevented during production, work-up and/or  
storage for safety and economic reasons, there is a continual  
need for new, simple and effective methods for reducing  
15 polymerization.

It is well known in the prior art that the polymerization of  
(meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters can be suppressed by  
use of polymerization inhibitors, frequently in combination with  
20 oxygen-containing gases.

These oxygen-containing gases are generally introduced at the  
bottom of distillation columns.

25 EP-A 1 035 102 describes a process for the purification of  
(meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters in which an  
oxygen-containing gas is introduced into the circuit of the  
vaporizer.

30 These processes in which oxygen-containing gases are introduced  
at the bottom have the disadvantage that they do not effectively  
prevent polymerization in the upper part of the distillation  
columns in which (meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters of  
high purity are present.

35 It is an object of the present invention to provide a process for  
preparing (meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters by means of  
which polymerization can be effectively reduced even in the upper  
part of distillation columns.

40 We have found that this object is achieved by a process for the  
work-up of mixtures comprising (meth)acrylic acid and/or  
(meth)acrylic esters in a column for distillation, rectification  
and/or fractional condensation in the presence of at least one  
45 polymerization inhibitor and an oxygen-containing gas, wherein at

## 2

least part of the oxygen-containing gas is introduced in the upper part of the column.

The work-up is generally carried out in a column by means of  
5 distillation or rectification or by means of a fractional condensation.

Mixtures which can be used according to the present invention are, for example, ones comprising at least 5% by weight,  
10 preferably at least 10% by weight, particularly preferably at least 25% by weight, very particularly preferably at least 75% by weight and in particular at least 90% by weight, of acrylic acid or methacrylic acid, hereinafter referred to as (meth)acrylic acid, or (meth)acrylic esters. (Meth)acrylic esters can be, for  
15 example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, hexyl, octyl, 2-ethylhexyl, dodecyl, 2-hydroxyethyl, 4-hydroxybutyl, 6-hydroxyhexyl, dihydrocyclopentadienyl or 2-dimethylaminoethyl (meth)acrylate and also ethylene glycol di(meth)acrylate, 1,4-butanediol  
20 di(meth)acrylate or 1,6-hexanediol di(meth)acrylate, trimethylolpropane triacrylate or pentaerythritol tetraacrylate.

Of course, this concept can also be applied to other compounds capable of polymerization, for example styrene, vinyl acetate,  
25 vinyl propionate, allylacetic acid, vinylacetic acid or N-vinylformamide.

The mixture comprising (meth)acrylic acid and/or (meth)acrylic esters is generally fed to the column in gaseous form, i.e. as a  
30 hot gas mixture, or in liquid form or in mixed gaseous/liquid form.

Suitable hot gas mixtures are gas mixtures as are formed as reaction gas mixtures in the catalytic gas-phase oxidation of  
35 C<sub>3</sub>-alkanes, -alkenes, -alkanols and/or -alkanals and/or precursors thereof to acrylic acid by known methods. Propene, propane or acrolein are particularly advantageously used. However, it is also possible to use starting compounds from which the actual C<sub>3</sub> starting compound is formed only as an intermediate during the  
40 gas-phase oxidation. Acrylic acid can also be prepared directly from propane. When propane is used as starting material, it can be converted in a known manner by catalytic oxydehydrogenation, homogenous oxydehydrogenation or catalytic dehydrogenation into a propene/propane mixture. Suitable propene/propane mixtures also  
45 include refinery propene (about 70% of propene and 30% of propane) or cracker propene (about 95% of propene and 5% of propane). When a propene/propane mixture is used for preparing

acrylic acid, propane acts as diluent gas and/or reactant. In the preparation of acrylic acid, the starting gas is generally diluted with gases which are inert under the reaction conditions chosen, e.g. nitrogen (N<sub>2</sub>), CO<sub>2</sub>, saturated C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-hydrocarbons and/or steam, and passed in admixture with oxygen (O<sub>2</sub>) or an oxygen-containing gas over mixed transition metal oxide catalysts (e.g. catalysts comprising Mo and V or Mo, W, Bi and Fe) at elevated temperatures (usually from 200 to 450°C) and atmospheric or superatmospheric pressure and thus converted by oxidation into acrylic acid. These reactions can be carried out in one or more stages.

The resulting reaction mixture comprises the desired acid together with secondary components such as unreacted acrolein and/or propene, water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, oxygen, acetic acid, propionic acid, formaldehyde, further aldehydes and maleic acid or maleic anhydride. The reaction gas mixture usually comprises, in each case based on the total reaction gas mixture, from 1 to 30% by weight of acrylic acid, from 0.01 to 1% by weight of propene and from 0.05 to 1% by weight of acrolein, from 0.05 to 10% by weight of oxygen, from 0.01 to 3% by weight of acetic acid, from 0.01 to 2% by weight of propionic acid, from 0.05 to 1% by weight of formaldehyde, from 0.05 to 2% by weight of other aldehydes, from 0.01 to 0.5% by weight of maleic acid and maleic anhydride and also small amounts of acetone and residual amounts of inert diluent gases. Inert diluent gases present are, in particular, saturated C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-hydrocarbons, e.g. methane and/or propane, also steam, carbon oxides and nitrogen.

Methacrylic acid can be prepared in an analogous manner from C<sub>4</sub>-alkanes, -alkenes, -alkanols and/or -alkanals and/or precursors thereof, for example from tert-butanol, isobutene, isobutane, isobutyraldehyde, methacrolein, isobuteric acid or methyl tert-butyl ether.

A mixture comprising (meth)acrylic acid can further comprise a solvent.

The solvent can have been used in a preceding absorption and/or extraction and comprises the known substances which can be used for these purposes, e.g. water, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, ethyl acetate, butyl acetate, biphenyl, diphenyl ether, dimethyl phthalate, diethyl phthalate, dibutyl phthalate or mixtures thereof.

Preference is given to using water or a mixture of diphenyl ether and biphenyl, for example in a weight ratio of from 10:90 to 90:10, or a mixture of this type to which from 0.1 to 25% by weight, based on the total amount of biphenyl and diphenyl ether, 5 of at least one phthalic ester, e.g. dimethyl phthalate, diethyl phthalate or dibutyl phthalate, have additionally been added.

If a mixture comprising a (meth)acrylic ester is fed to the column, it can comprise the (meth)acrylic ester together with 10 (meth)acrylic acid, water, a solvent which forms an azeotrope with water e.g. n-pentane, n-hexane, n-heptane, cyclohexane, methylcyclohexane, benzene, toluene or xylene, and esterification catalysts, e.g. sulfuric acid, phosphoric acid, alkylsulfonic acids (e.g. methanesulfonic acid, trifluoromethanesulfonic acid) 15 and arylsulfonic acids (e.g. benzenesulfonic, p-toluenesulfonic or dodecylbenzenesulfonic acid), a transesterification catalyst, e.g. titanium tetraalkoxide, and naturally polymers and oligomers, e.g. Michael addition products which are formed by addition of alcohols or (meth)acrylic acid on to the double bond 20 of (meth)acrylic compounds, e.g. alkoxypropionic acids or acryloxypropionic acids, and also esters thereof.

The column into which the mixture comprising (meth)acrylic acid or a (meth)acrylic ester is fed can be a distillation column, a 25 rectification column or a reaction column or a column for fractional condensation.

If appropriate, the mixture can be cooled or heated beforehand, either directly or indirectly, for example by means of a quench 30 in, for example, a spray cooler, a Venturi scrubber, a bubble column or another apparatus in which liquid trickles over a surface, or by means of shell-and-tube or plate heat exchangers.

The column is a column having a construction known per se and 35 provided with separation-active internals and at least one condensation facility in the region of the top.

As column internals, it is in principle possible to use all customary internals, in particular trays, ordered packing and/or 40 random packing. Preferred trays are bubble cap trays, sieve trays, valve trays, Thormann trays and/or dual flow trays, and preferred forms of random packing are rings, helices, saddles, Raschig, Intos or Pall rings, barrel or Intalox saddles, Top-Pak, etc., or braided material. Of course, combinations of 45 separation-active internals are also possible.

The total number of theoretical plates in the column is typically from 5 to 100, preferably from 10 to 80, particularly preferably from 20 to 80 and very particularly from 50 to 80.

- 5 The operating pressure prevailing in the column is generally from 0.5 to 5 bar (absolute), frequently from 0.5 to 3 bar (absolute) and often from 0.5 to 2 bar (absolute) in the case of a column for fractional condensation. In the case of a rectification column, the pressure is generally from 10 mbar to atmospheric pressure, preferably from 20 mbar to atmospheric pressure, particularly preferably from 20 to 800 mbar and very particularly from 20 to 500 mbar.

- 15 The point at which the mixture is fed into the column is not critical according to the present invention; the mixture is generally fed into the lower half of the column, preferably the lower third.

- 20 The reflux ratio at which the column is operated is likewise not relevant according to the present invention. The reflux ratio can be, for example, from 100:1 to 1:100, preferably from 50:1 to 1:50, particularly preferably from 20:1 to 1:20 and very particularly preferably from 10:1 to 1:10, but can also be zero (no runback).

- 25 The point at which the product to be purified in the column is taken off is not critical according to the present invention. In general, a column has at least two offtake facilities for product streams, usually one at the top and one at the bottom and also possibly one or more side offtakes. For example, the product can be taken off at the top or via at least one side offtake. In the latter case, it can be taken off in liquid or gaseous form. It is preferably taken off via a side offtake.

- 35 It is essential according to the present invention that an oxygen-containing gas is introduced in the upper part of the column.

- 40 It can be introduced at at least one point, preferably at a plurality of points.

- In the present context, the upper part of the column means the upper 75% of the column, based on the theoretical plates, preferably the upper 50%, particularly preferably the upper 40%, very particularly preferably the upper 33% and in particular the upper 25%. In a preferred embodiment, the oxygen-containing gas

is introduced above a side offtake, particularly preferably above the uppermost side offtake.

As oxygen-containing gas, preference is given to using air or a mixture of air and a gas which is inert under the reaction conditions. Inert gases which can be used are nitrogen, helium, argon, carbon monoxide, carbon dioxide, steam, lower hydrocarbons and mixtures thereof. The oxygen content of the oxygen-containing gas can be, for example, up to 21% by volume, preferably from 10 to 21% by volume, particularly preferably from 5 to 21% by volume and very particularly preferably from 10 to 20% by volume. Of course, higher oxygen contents can also be employed if desired.

The amount of oxygen-containing gas introduced is not restricted according to the present invention. It is advantageously from 0.0001 to 100 times the weight of the mixture fed into the column. The weight ratio of the oxygen-containing gas to the mixture is preferably 0.0001-10, particularly preferably 0.0005-1 and particularly preferably 0.001-1. Of course, higher or lower amounts are also conceivable. In a preferred embodiment the oxygen-containing gas is introduced while the mixture fed into the column is stopped, i.e. the mixture in the column is circulating. In this case the weight ratio of the oxygen-containing gas to the mixture is infinite.

The weight ratio of the oxygen-containing gas introduced to the amount of reflex in the column is, for example, 0.0001-10, preferably 0.0005-1, particularly preferably 0.0025-0.5 and very particularly preferably 0.0025-0.05.

The liquid throughput per unit cross-sectional area in a column operated according to the present invention is generally from 0.07-180 tons/m<sup>2</sup>h, preferably 0.7-10, particularly preferably 2-10, very particularly preferably 3.5-6 and in particular 5-6 tons/m<sup>2</sup>h, and the gas throughput is generally from 0.0007-0.07 tons/m<sup>2</sup>h, preferably 0.0035-0.07, particularly preferably 0.007-0.06, very particularly preferably 0.014-0.05 and in particular 0.02-0.05 tons/m<sup>2</sup>h.

The oxygen-containing gas can be introduced via any desired devices, preferably via feed devices which allow uniform distribution of the oxygen-containing gas over the area of the separation-active internals (1 in the figures). These are preferably lines, e.g. pipes or hoses, which radiate out in the form of a star from the middle of the area (Figure 1) and whose walls have openings through which the oxygen-containing gas can flow out, lines which have the form of one (Figure 2a) or more

(Figure 3) concentric circles or other regular shapes, e.g. elliptical, quadrilateral or hexagonal (Figure 2b), lines which are laid as loops over the surface (1) (Figure 4), lines bent into a spiral (Figure 5), lines arranged in the form of a grid (Figure 6) or irregularly, for example as in Figure 7, or combinations thereof (for example Figure 8), likewise with appropriate openings in each case. The lines can, for example, be supplied with oxygen-containing gas via at least one external feed line (2 in the figures). Particular preference is given to lines bent into a circle.

The material of which the feed devices are made is not critical according to the present invention; it should be resistant to corrosion by the mixture to be fractionated in the column under the conditions prevailing in the column. The feed devices are preferably made of stainless steel or copper or of copper-plated material; plastics which are stable under the conditions prevailing in the column, e.g. Teflon® or Kevlar®, are also conceivable.

The openings in the devices can be, for example, holes, slits, valves or nozzles, preferably holes. The openings can be distributed over any part of the feed devices, for example on the top and/or underside and/or on the walls and/or irregularly over the surface of the feed devices.

The number of feed devices in the column depends on the type and number of separation-active internals. As a minimum, at least one device is installed in the upper part of the column. As a sensible upper limit, one feed device should be present per actual tray or, in the case of packing, one feed device should be present per section of packing. Preference is given to from 1 to 20, particularly preferably from 2 to 15, very particularly preferably from 5 to 15 and in particular from 7 to 13, feed devices for introducing an oxygen-containing gas being provided in the upper part of the column.

In addition to the introduction according to the present invention of the oxygen-containing gas in the upper part of the column, the same oxygen-containing gas or a different oxygen-containing gas can be introduced in a manner known per se in the remaining part of the column, preferably into the bottoms and particularly preferably into the bottoms circuit.

The mixture to be fractionated in the column is usually stabilized against polymerization by means of at least one stabilizer. This stabilizer or stabilizers can be introduced into

the column with the mixture and/or can additionally be fed into the column during the separation, for example together with a recycled stream.

- 5 Suitable stabilizers are, for example, phenolic compounds, amines, nitro compounds, phosphorus- or sulfur-containing compounds, hydroxylamines, N-oxyls and particular inorganic salts, and also, if desired, mixtures thereof.
- 10 Preference is given to stabilizers such as phenothiazine, N-oxyls or phenolic compounds.

Examples of N-oxyls (nitroxyl or N-oxyl radicals, viz. compounds which contain at least one  $>\text{N-O}\cdot$  group) are

- 15 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
4-acetoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl,  
2,2,6,6-tetramethylpiperidin-N-oxyl or  
3-oxo-2,2,5,5-tetramethylpyrrolidin-N-oxyl.
- 20 Examples of phenolic compounds are alkylphenols, for example o-, m- or p-cresol (methylphenol), 2-tert-butyl-4-methylphenol, 6-tert-butyl-2,4-dimethylphenol, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2-tert-butylphenol,
- 25 4-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 2-methyl-4-tert-butylphenol, 4-tert-butyl-2,6-dimethylphenol or 2,2'-methylenebis(6-tert-butyl-4-methylphenol), 4,4'-oxydiphenol, 3,4-methylenedioxydiphenol (sesamol), 3,4-dimethylphenol, hydroquinone, catechol (1,2-dihydroxybenzene),
- 30 2-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-4,6-dimethylphenol, 2- or 4-(1'-phenyleth-1'-yl)phenol, 2-tert-butyl-6-methylphenol, 2,4,6-tris-tert-butylphenol, 2,6-di-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol, nonylphenol [11066-49-2], octylphenol [140-66-9], 2,6-dimethylphenol,
- 35 bisphenol A, bisphenol F, bisphenol B, bisphenol C, bisphenol S, 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol A, 2,6-di-tert-butyl-p-cresol, Koresin® from BASF AG, methyl 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoate, 4-tert-butylcatechol, 2-hydroxybenzyl alcohol, 2-methoxy-4-methylphenol,
- 40 2,3,6-trimethylphenol, 2,4,5-trimethylphenol, 2,4,6-trimethylphenol, 2-isopropylphenol, 4-isopropylphenol, 6-isopropyl-m-cresol, n-octadecyl  $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1,1,3-tris(2-methyl-4-hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane,
- 45 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate,

- 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)  
propionyloxyethylisocyanurate,  
1,3,5-tris(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)  
isocyanurate or pentaerythrityl
- 5 tetrakis[ $\beta$ -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate],  
2,6-di-tert-butyl-4-dimethylaminomethylphenol,  
6-sec-butyl-2,4-dinitrophenol, Irganox® 565, 1141, 1192, 1222 and  
1425 from Ciba Spezialitätenchemie, octadecyl  
3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, hexadecyl
- 10 3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate, octyl  
3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate,  
3-thia-1,5-pentanediol  
bis[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate],  
4,8-dioxa-1,11-undecanediol
- 15 bis[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate],  
4,8-dioxa-1,11-undecanediol  
bis[(3'-tert-butyl-4'-hydroxy-5'-methylphenyl)propionate],  
1,9-nonanediol bis  
[(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate],
- 20 1,7-heptanediamine  
bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionamide],  
1,1-methanediamine  
bis[3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionamide],  
3-(3',5'-di-tert-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionic hydrazide,
- 25 3-(3',5'-di-methyl-4'-hydroxyphenyl)propionic hydrazide,  
bis(3-tert-butyl-5-ethyl-2-hydroxyphen-1-yl)methane,  
bis(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphen-1-yl)methane,  
bis[3-(1'-methylcyclohex-1'-yl)-5-methyl-2-hydroxyphen-1-yl]  
methane, bis(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)methane,
- 30 1,1-bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)ethane,  
bis(5-tert-butyl-4-hydroxy-2-methylphen-1-yl)sulfide,  
bis(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphen-1-yl)sulfide,  
1,1-bis(3,4-dimethyl-2-hydroxyphen-1-yl)-2-methylpropane,  
1,1-bis(5-tert-butyl-3-methyl-2-hydroxyphen-1-yl)butane,
- 35 1,3,5-tris[1'-(3'',5''-di-tert-butyl-4''-hydroxyphen-1''-yl)meth-  
1'-yl]-2,4,6-trimethylbenzene,  
1,1,4-tris(5'-tert-butyl-4'-hydroxy-2'-methylphen-1'-yl)butane,  
aminophenols such as para-aminophenol, nitrosophenols such as  
para-nitrosophenol, p-nitroso-o-cresol, alkoxyphenols, for
- 40 example 2-methoxyphenol (guajacol, catechol monomethyl ether),  
2-ethoxyphenol, 2-isopropoxyphenol, 4-methoxyphenol (hydroquinone  
monomethyl ether), mono- or di-tert-butyl-4-methoxyphenol,  
3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyanisole, 3-hydroxy-4-methoxybenzyl  
alcohol, 2,5-dimethoxy-4-hydroxybenzyl alcohol (syringe alcohol),
- 45 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (vanillin),  
4-hydroxy-3-ethoxybenzaldehyde (ethyl vanillin),  
3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde (isovanillin),

## 10

- 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)ethanone (acetovanillone), eugenol, dihydroeugenol, isoeugenol, tocopherols such as  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - and  $\epsilon$ -tocopherol, tocol,  $\alpha$ -tocopherolhydroquinone, and also 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-hydroxybenzofuran
- 5 (2,2-dimethyl-7-hydroxycoumaran), quinones and hydroquinones such as hydroquinone, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, 2-methyl-*p*-hydroquinone, 2,3-dimethylhydroquinone, trimethylhydroquinone, 4-methylcatechol, *tert*-butylhydroquinone, 3-methylcatechol, benzoquinone, 2-methyl-*p*-hydroquinone,
- 10 2,3-dimethylhydroquinone, trimethylhydroquinone, 3-methylcatechol, 4-methylcatechol, *tert*-butylhydroquinone, 4-ethoxyphenol, 4-butoxyphenol, hydroquinone monobenzyl ether, *p*-phenoxyphenol, 2-methylhydroquinone, 2,5-di-*tert*-butylhydroquinone, tetramethyl-*p*-benzoquinone,
- 15 diethyl 1,4-cyclohexanedion-2,5-dicarboxylate, phenyl-*p*-benzoquinone, 2,5-dimethyl-3-benzyl-*p*-benzoquinone, 2-isopropyl-5-methyl-*p*-benzoquinone (thymoquinone), 2,6-diisopropyl-*p*-benzoquinone, 2,5-dimethyl-3-hydroxy-*p*-benzoquinone,
- 20 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone, embelin, tetrahydroxy-*p*-benzoquinone, 2,5-dimethoxy-1,4-benzoquinone, 2-amino-5-methyl-*p*-benzoquinone, 2,5-bisphenylamino-1,4-benzoquinone, 5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone, 2-anilino-1,4-naphthoquinone,
- 25 anthraquinone, *N,N*-dimethylindoaniline, *N,N*-diphenyl-*p*-benzoquinonediiimine, 1,4-benzoquinone dioxime, coerulignone, 3,3'-di-*tert*-butyl-5,5'-dimethyldiphenoquinone, *p*-rosolic acid (aurin), 2,6-di-*tert*-butyl-4-benzylidenebenzoquinone or
- 30 2,5-di-*tert*-amylhydroquinone.

- An example of an aromatic amine is *N,N*-diphenylamine, examples of phenylenediamines are *N,N'*-dialkyl-*para*-phenylenediamines, where the alkyl radicals each contain, independently of one
- 35 another, from 1 to 4 carbon atoms and may be linear or branched, an example of a hydroxylamine is *N,N*-diethylhydroxylamine, examples of phosphorus-containing compounds are triphenylphosphine, triphenyl phosphite and triethyl phosphite, an example of a sulfur-containing compound is diphenyl sulfide
- 40 and examples of inorganic salts are copper, manganese, cerium, nickel and chromium chloride, dithiocarbamate, sulfate, salicylate or acetate.

- Preference is given to phenothiazine, *p*-aminophenol,
- 45 *p*-nitrosophenol, 2-*tert*-butylphenol, 4-*tert*-butylphenol, 2,4-di-*tert*-butylphenol, 2-methyl-4-*tert*-butylphenol, 4-*tert*-butyl-2,6-dimethylphenol, hydroquinone and/or hydroquinone

monomethyl ether and also manganese(II) acetate, cerium(III) carbonate or cerium(III) acetate, and particular preference is given to phenothiazine, p-aminophenol, p-nitrosophenol, 2-tert-butylphenol, 4-tert-butylphenol, 2,4-di-tert-butylphenol, 5 2-methyl-4-tert-butylphenol, 4-tert-butyl-2,6-dimethylphenol, hydroquinone and/or hydroquinone monomethyl ether.

Very particular preference is given to phenothiazine, hydroquinone monomethyl ether and a mixture of hydroquinone 10 monomethyl ether and phenothiazine.

The way in which the stabilizer is added is not subject to any restrictions. The stabilizer to be added can in each case be added individually or as a mixture, in liquid form or as a 15 solution in a suitable solvent which may itself be a stabilizer, as described, for example, in the earlier German patent application number 102 00 583.4..

The stabilizer can, for example, be added in a suitable 20 formulation at any desired point on the column, to an external cooling circuit or to a suitable recycle stream. Preference is given to introducing it directly into the column or into a recycle stream.

25 If a mixture of a plurality of stabilizers is used, these can be added independently at different introduction points or at the same one of the abovementioned introduction points.

If a mixture of a plurality of stabilizers is used, they can also 30 be dissolved, independently of one another, in different solvents.

The concentration of the stabilizer in the column can be from 1 to 10 000 ppm of each individual substance, preferably from 10 to 35 5 000 ppm, particularly preferably from 30 to 2 500 ppm and in particular from 50 to 1 500 ppm.

Particular preference is given to spraying the dissolved stabilizer(s) or stabilizer mixture on to any condenser surfaces, 40 column internals or lid of the column.

The product taken from the column, viz. (meth)acrylic acid or a (meth)acrylic ester, can have any purity which is not critical for the purposes of the present invention. The purity can be, for 45 example, at least 90%, preferably at least 95%, particularly

## 12

preferably at least 98% and very particularly preferably at least 99%.

In the case of crude acrylic acid, which can, for example, be taken off at a side offtake, the components present in addition to acrylic acid are generally:

- |    |                             |   |
|----|-----------------------------|---|
| 10 | from 0.1 to 2% by weight    | of lower carboxylic acids, for example acetic acid, propionic acid              |
|    | from 0.5 to 5% by weight    | of water  |
|    | from 0.05 to 1% by weight   | of low molecular weight aldehyde, e.g. benzaldehyde, 2- or 3-furfural, acrolein |
| 15 | from 0.01 to 1% by weight   | of maleic acid and/or its anhydride   |
|    | from 1 to 500 ppm by weight | of stabilizer,  |

20 in each case based on the weight of crude acrylic acid.

Pure acrylic acid purified in the column can have, for example, the following composition:

- |    |   |                          |
|----|---|--------------------------|
| 25 | Acrylic acid                                      | 99.7 - 99.9% by weight   |
|    | Acetic acid                                       | 50 - 1 500 ppm by weight |
|    | Propionic acid                                    | 10 - 500 ppm by weight   |
| 30 | Diacrylic acid                                    | 10 - 1 000 ppm by weight |
|    | Water   | 50 - 1 000 ppm by weight |
| 35 | Aldehydes and other carbonyl-containing compounds | 1 - 50 ppm by weight     |
|    | Inhibitors  | 100 - 300 ppm by weight  |
| 40 | Maleic acid (anhydride)                           | 1 - 20 ppm by weight     |

The process of the present invention for the work-up of (meth)acrylic acid or (meth)acrylic esters is preferably part of an overall process for preparing (meth)acrylic acid or

(meth)acrylic esters, which, in a preferred embodiment, comprises the following steps in the case of acrylic acid:

- 5 (a) catalytic gas-phase oxidation of propane, propene and/or acrolein to acrylic acid so as to give a gaseous reaction product in which the acrylic acid is present,
- (b) absorption of the acrylic acid in a solvent,
- (c) distillation of the solvent laden with reaction product to give a crude acrylic acid and the solvent,
- 10 (d) if appropriate, purification of the crude acrylic acid by crystallization and
- (e) if desired, esterification of the crude or crystallized acrylic acid.

#### 15 Step a

According to the present invention, the catalytic gas-phase reaction of  $C_3$  starting compounds with molecular oxygen to give acrylic acid can be carried out by known methods as described  
20 above.

The conversion of propene into acrylic acid is strongly exothermic. The reaction gas, which advantageously comprises a diluent gas, e.g. circulating gas, atmospheric nitrogen and/or  
25 steam, in addition to the starting materials and products, can therefore take up only a small part of the heat of reaction. Although the type of reactors used is not subject to any particular restriction, use is usually made of shell-and-tube heat exchangers which are charged with the oxidation catalyst,  
30 since in these it is possible to remove the major part of the heat liberated in the reaction by convection and radiation to the cooled tube walls.

However, step (a) does not produce pure acrylic acid but instead  
35 a gaseous mixture which can comprise acrylic acid together with, as significant secondary components, unreacted acrolein and/or propene, water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, oxygen, acetic acid, propionic acid, formaldehyde, further aldehydes and maleic anhydride.

40 The reaction product mixture usually comprises, in each case based on the total reaction mixture, from 0.05 to 1% by weight of propene and from 0.05 to 1% by weight of acrolein, from 0.01 to 2% by weight of propane, from 1 to 20% by weight of water vapor,  
45 from 0.05 to 15% by weight of carbon oxides, from 10 to 90% by weight of nitrogen, from 0.05 to 5% by weight of oxygen, from 0.05 to 2% by weight of acetic acid, from 0.01 to 2% by weight of

## 14

propionic acid, from 0.05 to 1% by weight of formaldehyde, from 0.05 to 2% by weight of other aldehydes and from 0.01 to 0.5% by weight of maleic anhydride.

## 5 Step b

In step (b), the acrylic acid and part of the secondary components are separated from the reaction gas by absorption in a solvent. Solvents which are suitable for the purposes of the present invention are water and, in particular, all high-boiling solvents, preferably solvents having a boiling point above 160°C. A particularly useful solvent is a mixture of diphenyl ether and biphenyl, in particular the commercially available mixture of 75% by weight of diphenyl ether and 25% by weight of biphenyl, which may, as mentioned above, be mixed with phthalic esters.

For the present purposes, the terms high boilers, intermediate boilers and low boilers and the corresponding adjectives refer to compounds which have a boiling point higher than that of acrylic acid (high boilers), compounds which have a boiling point similar to that of acrylic acid (intermediate boilers) and compounds which have a boiling point lower than that of acrylic acid (low boilers).

The hot reaction gas obtained from step (a) is advantageously cooled by partial evaporation of the solvent in a suitable apparatus, e.g. a direct condenser or quenching apparatus. Apparatuses suitable for this purpose are, inter alia, Venturi scrubbers, bubble columns or spray condensers.

30

In this cooling operation, the high-boiling secondary components of the reaction gas from step (a) condense into the unvaporized solvent. In addition, the partial vaporization of the solvent acts as a purification step for the solvent. In a preferred embodiment of the invention, a substream of the unvaporized solvent, preferably from 1 to 10% of the mass of solvent introduced into the absorption column, is taken off and subjected to a solvent purification. Here, the solvent is distilled over and the high-boiling secondary components remain and can, after further concentration if necessary, be disposed of, e.g. incinerated. This solvent distillation serves to avoid an excessively high concentration of high boilers in the solvent stream.

The absorption is carried out in a countercurrent absorption column which is preferably equipped with valve trays and/or dual flow trays and in which (liquid) solvent is introduced at the

top. The gaseous reaction product and any vaporized solvent are introduced into the column at the bottom and are subsequently cooled to the absorption temperature. Cooling is advantageously carried out by means of cooling circuits, e.g. heated solvent is taken off from the column, cooled in heat exchangers and fed back into the column at a point above the offtake point. Acrylic acid together with low-, high- and intermediate-boiling secondary components and vaporized solvent condense in these solvent circuits. As soon as the reaction gas stream has been cooled to the absorption temperature, the actual absorption takes place. In this, the acrylic acid remaining in the reaction gas is absorbed together with part of the low-boiling secondary components.

The remaining reaction gas from step (a) which has not been absorbed is cooled further to separate off the condensable part of the low-boiling secondary components, in particular water, formaldehyde and acetic acid, by condensation. This condensate will hereinafter be referred to as acid water. The remaining gas stream, hereinafter referred to as circulating gas, comprises predominantly nitrogen, carbon oxides and unreacted starting materials. Part of this is preferably recirculated as diluent gas to the reaction steps.

At the bottom of the column used in step (b), a solvent stream laden with acrylic acid, high- and intermediate-boiling secondary components and a small proportion of low-boiling secondary components is taken off and, in a preferred embodiment of the invention, subjected to desorption. This is advantageously carried out in a column, which is preferably equipped with valve trays and/or dual flow trays or packed with random packing or ordered packing, in the presence of a stripping gas. The stripping gas used can be any inert gas or gas mixture, but preference is given to using a gas mixture of air and nitrogen or circulating gas since this is obtained in step (a) during the evaporation of part of the solvent. In the desorption, the major part of the low boilers are stripped from the laden solvent by means of part of the circulating gas which has been taken off before step (a). Since relatively large amounts of acrylic acid are also stripped out here, this stream, which will hereinafter be referred to as circulating stripping gas, is advantageously, for economic reasons, not discarded but recirculated, e.g. to the step in which partial evaporation of the solvent occurs or to the absorption column. Since the stripping gas is part of the circulating gas, it itself contains appreciable amounts of low boilers. The efficiency of the column used for desorption can be increased by removing the low boilers from the stripping gas before the latter is introduced into the column. This is

## 16

advantageously carried out in the usual way by scrubbing the stripping gas in a countercurrent scrubbing column by means of the solvent which has been worked up in the step (c) described below.

5

A solvent stream which is laden with acrylic acid and is virtually free of low boilers can then be taken off from the bottom of the column used for desorption.

## 10 Step c

In process step (c), the acrylic acid together with the intermediate-boiling components and the last remaining amounts of low-boiling secondary components are separated off from the solvent. This separation is carried out by means of distillation using, in principle, any distillation column. Preference is given to using a column provided with sieve trays, e.g. dual flow trays, valve trays or crossflow sieve trays made of metal. In the enrichment section of the column, the acrylic acid is distilled free of the solvent and the intermediate-boiling secondary components such as maleic anhydride. To reduce the proportion of low boilers in the acrylic acid, the enrichment section of the column is advantageously extended and the acrylic acid is taken off from the column at a side offtake. This acrylic acid will hereinafter be referred to as crude acrylic acid, regardless of its purity.

A stream rich in low boilers is then taken off at the top of the column after partial condensation. However, since this stream still contains acrylic acid, it is advantageously not discarded but recirculated to the absorption step (b).

Solvent which is free of low boilers and virtually free of acrylic acid is taken off from the bottom of the column and the major part of it is preferably passed to the countercurrent scrubbing column in which the stripping gas from step (b) is purified in order to scrub the low boilers from the stripping gas. The solvent which is virtually free of acrylic acid is subsequently fed to the absorption column.

40

According to the present invention, this column is, as described above, provided with at least one feed device for oxygen-containing gases in the upper part of the column.

It is of course possible to operate all apparatuses, in particular the columns in which a stream comprising acrylic acid is purified, in the manner specified according to the present

invention by introducing an oxygen-containing gas into the upper part of them.

In a preferred embodiment of the invention, the acid water, in which acrylic acid may still be present in dissolved form, is extracted with a small substream of the solvent which is virtually free of acrylic acid. In this acid water extraction, part of the acrylic acid is extracted into the solvent and is thus recovered from the acid water. The acid water in turn extracts the polar intermediate-boiling components from the solvent stream and thus avoids an accumulation of these components in the solvent circuit. The resulting acid water stream comprising low boilers and intermediate boilers can be evaporated further.

The crude acrylic acid obtained in step (c) preferably comprises, in each case based on the crude acrylic acid, from 98 to 99.8% by weight, in particular from 98.5 to 99.5% by weight, of acrylic acid and from 0.2 to 2% by weight, in particular from 0.5 to 1.5% by weight, of impurities such as acetic acid, aldehydes and maleic anhydride. This acrylic acid may, if the purity requirements are not particularly strict, be used for esterification in its present state.

#### 25 Step (d):

In step (d), the crude acrylic acid obtained in step (c) can be purified further by distillation or crystallization, preferably by means of fractional crystallization using a combination of dynamic and static crystallization. The type of distillation or crystallization is not subject to any particular restrictions.

In static crystallization (e.g. US 3 597 164 and FR 2 668 946), motion in the liquid phase is generated solely by free convection, while in the case of dynamic crystallization, motion in the liquid phase is generated by forced convection. The latter can be achieved by forced flow in apparatuses full of liquid (e.g. DE 26 06 364) or by the liquid trickling or running down in the form of a film over a cooled wall (DT 1 769 123 and EP 218 545).

#### Step (e):

If desired, the crude or pure acrylic acid obtained in step (c) or (d) can be esterified by known methods.

## 18

For this purpose, it is possible to use the esterification methods known from the prior art, for example those described in the German patent application number 101 44 490.7, EP-A 733 617, EP-A 1 081 125, DE-A 196 04 267 or DE-A 196 04 253. During the  
5 preparation and/or work-up of the ester, an oxygen-containing gas can, according to the present invention, be introduced into the upper part of one or more columns, preferably in the column in which the final distillation of the ester is carried out.

10 The present invention further provides a separation apparatus comprising a column for distillation, rectification and/or fractional condensation, having separation-active internals, at least one condenser at the top of the column and at least two  
15 offtake facilities for product streams, further comprising at least one facility for introducing gas in the upper part of the column, which is connected to at least one external feed line (2) and is arranged in the form of a star, a ring or another regular shape, a plurality of concentric rings, loops, a spiral or a grid or is arranged irregularly.

20

As regards the column, the separation-active internals, the offtake facilities and the facilities for introducing gas, what has been said above applies.

25 Preference is given to a separation apparatus according to the present invention which has at least one facility for introducing gas in the form of a ring or concentric rings, particularly preferably a ring.

30 The number of facilities for introducing gas, the material of which they are made, their openings and their position in the upper part of the column have been described above.

The present invention further provides for the use of such  
35 separation apparatuses in the production and/or work-up of compounds capable of polymerization, for example styrene, vinyl acetate, vinyl propionate, allylacetic acid, vinylacetic acid, N-vinylformamide, preferably (meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters.

40

The present invention makes it possible to work up polymerizable compounds with reduced polymer formation.

In the present text, ppm and percentages are by weight unless  
45 indicated otherwise.

## Examples

## Comparative example

- 5 A mixture comprising 17% by weight of acrylic acid absorbed in a biphenyl/diphenyl ether/dimethyl phthalate mixture together with secondary components, including acetic acid, propionic acid, benzaldehyde and benzoic acid, from the synthesis was fed in an amount of about 150 000 kg/h and at a temperature of 150°C into a
- 10 column containing 43 dual flow trays at tray 8 (counted from the bottom). The column had a side offtake on tray 35 via which about 25 000 kg/h of crude acrylic acid having the composition 99.7% of acrylic acid, 1 700 ppm of acetic acid, 300 ppm of water, 300ppm of phenothiazine and 30 ppm of benzoic acid, 100 ppm of maleic
- 15 acid, 50 ppm of benzaldehyde, 400 ppm of propionic acid and traces of other secondary components were taken off.

- At the bottom, 125 000 kg/h of high boilers having the composition 1% of acrylic acid in a biphenyl/diphenyl
- 20 ether/dimethyl phthalate mixture together with secondary components including acetic acid, propionic acid, benzaldehyde and benzoic acid were taken off as residue and passed to an absorption column. At the same time, 500 kg/h of air were introduced into the bottom of the column via an inserted tube.
- 25 The temperature at the bottom was 186°C, and heat was supplied via a circuit provided with a shell-and-tube circulation vaporizer.

- At the top of the column (uppermost tray, temperature: 70°C), low boilers were condensed in a shell-and-tube heat exchanger,
- 30 admixed with a solution of phenothiazine in acrylic acid (concentration in the container: 1 000 ppm) and, at a temperature of 50°C, fed back into the column at tray 43. Part of the condensate was taken off (tray 35), and the reflux ratio was 2.5. The uncondensed part was passed to incineration.

- 35 Despite the use of phenothiazine as stabilizer and the introduction of air into the bottom of the column, the column had to be shut down approximately every 30 days since deposits caused by polymer formation had formed above the side offtake.

- 40 Example

- The column of the comparative example was modified by installing a line bent into the shape of a ring on each of the trays 34 to
- 45 44 and introducing a total of 250 kg/h of air through these,

20

while 250 kg/h of air were fed into the bottom of the column through an inserted tube.

Under otherwise constant parameters, the column could as a consequence be operated for at least 80 days without being shut down.

10

15

20

25

30

35

40

45

We claim:

1. A process for the work-up of mixtures comprising  
5 (meth)acrylic acid and/or (meth)acrylic esters in a column  
for distillation, rectification and/or fractional  
condensation in the presence of at least one polymerization  
inhibitor and an oxygen-containing gas, wherein at least part  
10 of the oxygen-containing gas is introduced in the upper part  
of the column.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the  
oxygen-containing gas is introduced through at least one line  
which is arranged regularly in the form of a star, a ring, a  
15 plurality of concentric rings, loops, a spiral or a grid or  
is arranged irregularly.
3. A process as claimed in either of the preceding claims,  
wherein the oxygen-containing gas is introduced above a side  
20 offtake at which the (meth)acrylic acid or (meth)acrylic  
ester is taken off.
4. A process as claimed in either of the preceding claims,  
wherein the oxygen-containing gas is introduced in the upper  
25 half.
5. A process as claimed in either of the preceding claims,  
wherein the oxygen-containing gas is introduced via 2 to 15  
30 feed devices.
6. A process as claimed in either of the preceding claims,  
wherein the oxygen-containing gas is introduced both in the  
upper part and also in the remaining part of the column.
- 35 7. A process as claimed in either of the preceding claims,  
wherein the oxygen-containing gas is air or an air/nitrogen  
mixture.
8. A process as claimed in either of the preceding claims,  
40 wherein acrylic acid is worked up.

## 22

9. A separation apparatus comprising a column for distillation, rectification and/or fractional condensation, having separation-active internals, at least one condenser at the top of the column and at least two offtake facilities for product streams, further comprising at least one facility for introducing gas in the upper part of the column, which is connected to at least one external feed line (2) and is arranged regularly in the form of a star, a ring, a plurality of concentric rings, loops, a spiral or a grid or is arranged irregularly.

10. The use of a separation apparatus as claimed in claim 9 in the preparation and/or work-up of compounds capable of polymerization.

## Work-up of (meth)acrylic acid and (meth)acrylic esters

## Abstract

5

In a process for the work-up of mixtures comprising (meth)acrylic acid and/or (meth)acrylic esters in a column for distillation, rectification and/or fractional condensation in the presence of at least one polymerization inhibitor and an oxygen-containing gas, at least part of the oxygen-containing gas is introduced in the upper part of the column.

15

20

25

30

35

40

45

5 FIG.1

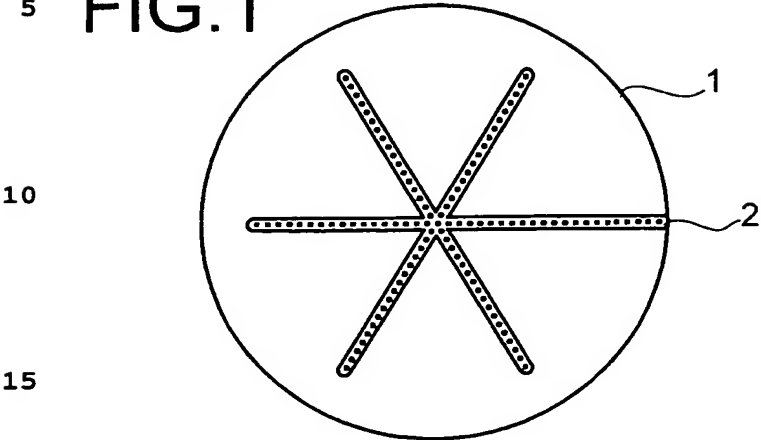


FIG.2A

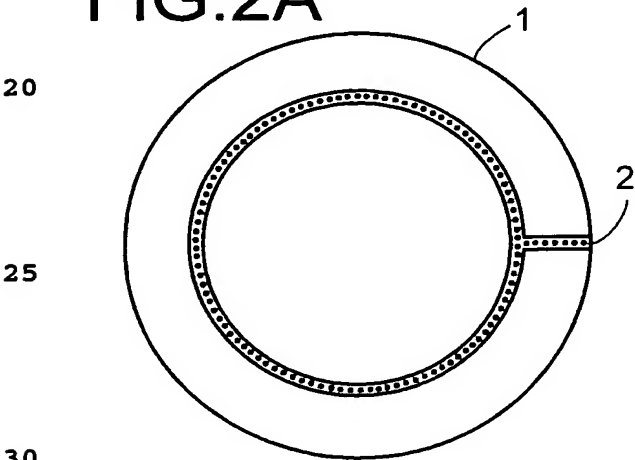


FIG.2B

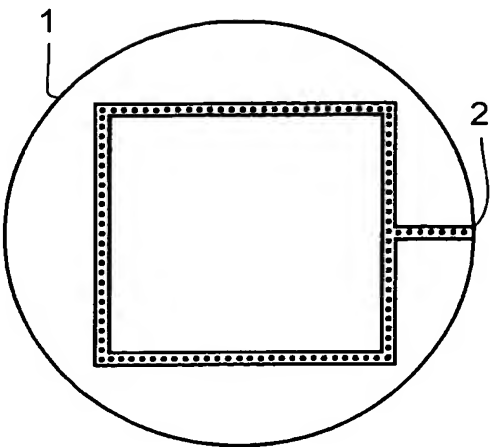


FIG.3

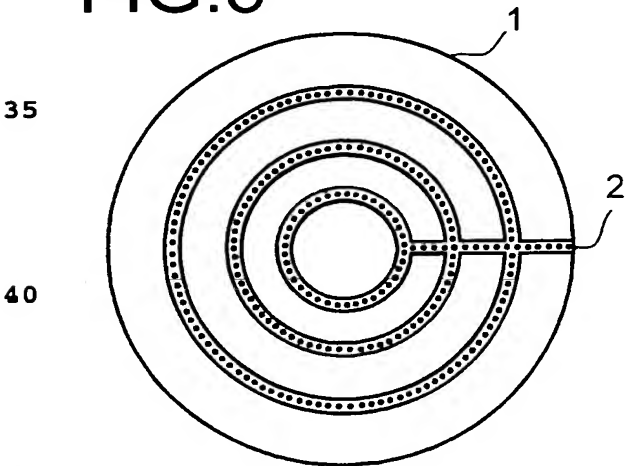


FIG.4

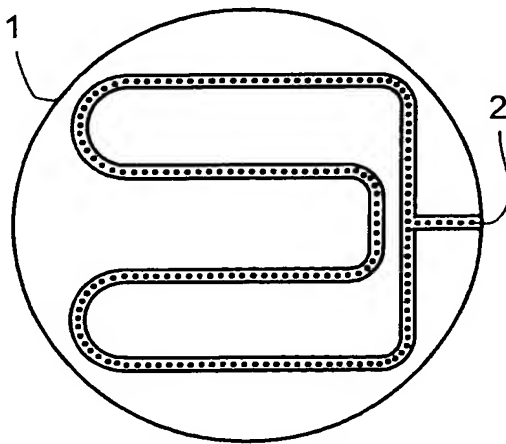


FIG.5

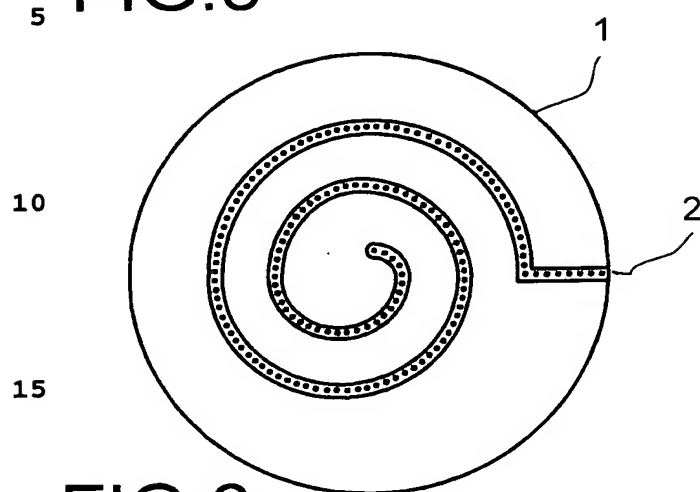


FIG.6

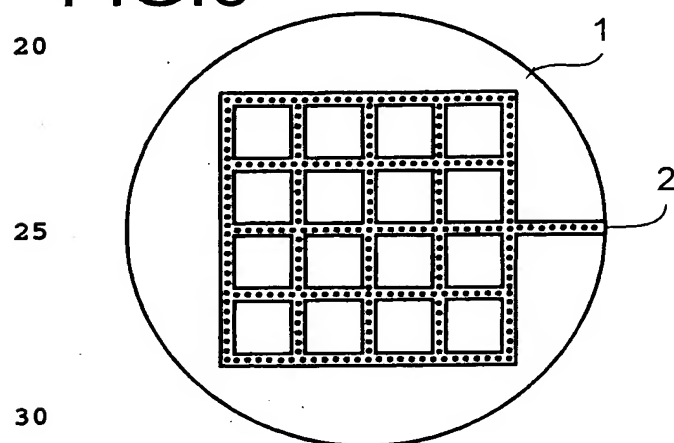


FIG.7

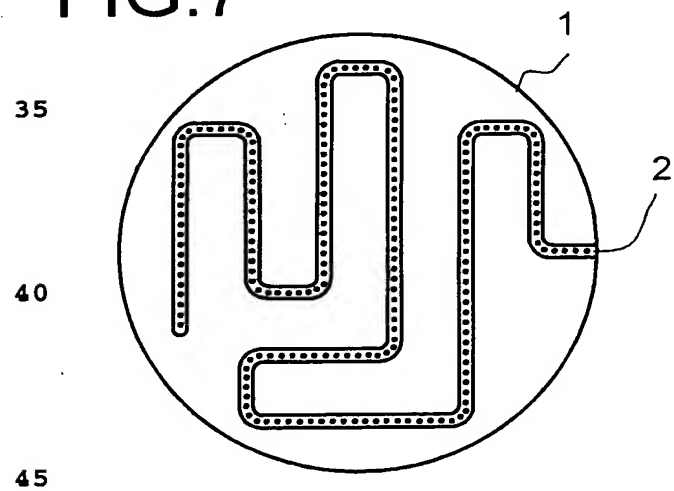
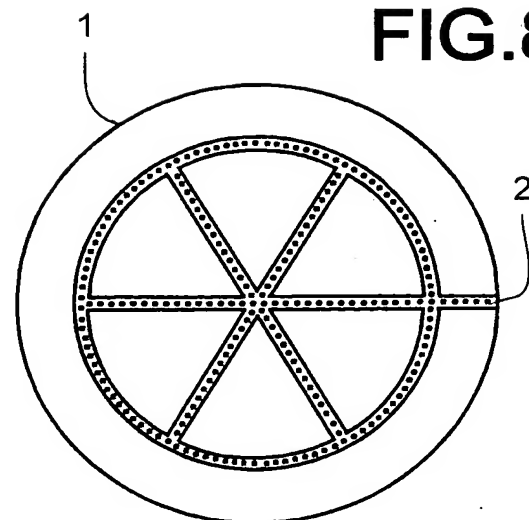


FIG.8



This Page Blank (Usps)